

nur die blaue Zwischenform des Trimethyl-fluoresceinsäureesters aufgefunden; der farbige Monomethylester¹⁾, der farblose Monomethyläther und Monoäthyläther²⁾, die bei 194° und bei 198° schmelzenden Modifikationen des chinoiden Dimethyläther-esters³⁾, die Carbinolform des Trimethyl-fluoresceinesters⁴⁾ wurden von mir zuerst in reinem Zustand dargestellt. Auf der nächsten Seite bezeichnet er v. Baeyer als den Urheber der Brückenspaltungs-Hypothese in den blauen Hydrochinon-phthalein-Salzen, obwohl er aus meinen von ihm wiederholt zitierten Arbeiten wissen muß, daß diese Hypothese zwei Jahre vor Baeyer von mir aufgestellt worden ist⁵⁾. Was würde Hr. Kehrman dazu sagen, wenn jemand, wie er es meinen Arbeiten gegenüber zu tun pflegt, alles, was in seinen Arbeiten bemerkenswert ist, unbeachtet ließe, dafür zusammentrüge, was er jeweils übersehen hat oder worin er sich geirrt hat, und auf Grund dieses gewiß sehr viel reichhaltigeren Materials ähnliche Sätze über den allgemeinen und besonderen Wert seiner Arbeiten aufstellen würde, wie er in der Berichte-Abhandlung über meine Arbeiten?

458. H. Reinhardt:

Über Dinitro-tolan und einige Tolan-Derivate.

(Eingegangen am 3. November 1913.)

Gelegentlich einer in den Jahren 1886/87 vorgenommenen Untersuchung über die Einwirkung alkoholischer Ätzalkalien auf *p*-Nitrobenzal-halogenide fand ich unter den zahlreichen Reaktionsprodukten u. a. eine bei 207° schmelzende Verbindung, die sich als Dinitro-tolan erwies. Elbs und Bauer⁶⁾ hatten als *p,p'*-Dinitro-tolan eine in gelben Nadeln von Schmp. 288° krystallisierende Substanz beschrieben, welche sie durch Erhitzen von *p,p'*-Dinitro-stilben-dibromid mit Natronkalk erhalten und durch Sublimation gereinigt hatten.

Eine eingehendere Untersuchung des nach Elbs und Bauer erhaltenen Rohproduktes ergab damals, daß diese Autoren das eigentliche Dinitro-tolan übersehen hatten. Man kann dieses allerdings, wenn auch nur durch umständliches und sehr verlustreiches Um-

¹⁾ J. pr. [2] 88, 28 [1913]

²⁾ J. pr. [2] 86, 489 [1912]; 88, 27 [1913]; gleichzeitig O. Fischer und Hepp, B. 46, 1953 [1913].

³⁾ J. pr. [2] 85, 124 [1912]; 88, 30 [1913].

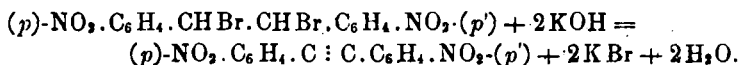
⁴⁾ J. pr. [2] 88, 48 [1913]; B. 46, 2738 [1913].

⁵⁾ A. 360, 165 [1913].

⁶⁾ J. pr. [2] 84, 346.

krystallisieren, insbesondere aus hochsiedenden Lösungsmitteln (z. B. Eisessig, Toluol, Nitrobenzol u. dergl.), in welchen das Dinitro-tolan leichter löslich ist als Dinitro-stilben (Schmp. 288°), schließlich rein erhalten. Den größten Teil erhält man aber in fast unentwirrbaren Mischfraktionen, welche zum Teil ziemlich scharfe Schmelzpunkte (z. B. 246—247°, 264°) besitzen. Aus allen diesen Mischfraktionen, ebenso wie aus dem Rohprodukt, kann man indessen doch leicht durch Reduktion ganz ansehnliche Mengen von reinem Diamino-tolan gewinnen.

Leicht und bequem, zu etwa 90—95% der Theorie erhält man das Dinitro-tolan durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in etwa der berechneten Menge auf das Dinitro-stilben-dibromid.



Man suspendiert z. B. 80 g Dibromid in 800 ccm Sprit von 95° Tr., bringt zum Sieden und läßt ca. 58 g Kalilauge von 42° Bé binnen ca. 1 Stunde zutropfeln. Man kocht dann noch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde weiter, filtriert heiß ab und wäscht mit Spiritus und Wasser. Durch Umkrystallisieren z. B. aus Eisessig erhält man dann das reine Dinitro-tolan vom Schmp. 207° in schön gelben, spitzen Blättchen oder Nadeln. Mit Bromdampf vereinigt es sich leicht zu einem bei 235—236° schmelzenden *p,p'*-Dinitro-tolan-dibromid, welches aus Toluol in blaßgelben, spitzen, zackigen Blättchen und Täfelchen, oft von nadeliger Form, krystallisiert. Es ist vermutlich die α -Verbindung; die β -Verbindung konnte auf diesem Wege nicht erhalten oder wenigstens nicht nachgewiesen werden. Sie findet sich aber unter den Reaktionsprodukten von alkoholischem Kali auf *p*-Nitrobenzalbromid. Das Dinitro-tolan- β -dibromid krystallisiert aus Toluol in schönen, honiggelben flächenreichen Prismen oder dicken Tafeln mit 1 Mol. Krystalltoluol, welches sie schon bei Zimmertemperatur unter Verwitterung leicht abgeben (gef. durch Trocknen bei 125°: 17.96% Toluol, ber. 17.7%). Unter gewissen Konzentrations- und Abkühlungsbedingungen erhält man auch toluolfreie Nadeln. Absolut toluolfrei schmelzen beide Formen bei 181—182°.

Die Reduktion sowohl des reinen oder rohen Dinitro-tolans als auch der Bromide bewirkt man am besten in alkoholischer Suspension der aufs feinste verteilten Nitrokörper durch Zink und Salzsäure in der Kälte. Man verfährt folgendermaßen:

120 g feinst zerteilte Tolan-Derivate werden in 1 l Spiritus aufgeschwemmt und unter kräftigem Rühren bei 15—20° C nicht überschreitender Temperatur mit 200 g Zinkstaub (90% Zinkmetall) in kleinen Portionen versetzt. Hierauf läßt man unter Kühlung 700—800 g reine Salzsäure (ca. 1.13 spez. Gew.)

ganz langsam eintropfen, derart, daß die Temperatur immer zwischen 15° und 20° bleibt. Die Dauer der Reduktion beträgt etwa 8 Stunden. Man muß, besonders wenn man bromid-haltige Rohmaterialien reduziert, sehr vorsichtig arbeiten.

Man läßt absitzen, dekantiert und schlemmt alles so gut als möglich vom Zinkstaub ab, filtriert, wäscht gut mit verdünntem Sprit (1 : 1) nach und versetzt die klaren Filtrate in der Kälte mit etwa 120—130 g 25-prozentiger Schwefelsäure, worauf das Diamino-tolan-sulfat (A) ausfällt:

Den Zinkstaub-Schlamm bewahrt man unter Wasser auf und benutzt ihn bei weiteren Reduktionen wieder. Die auf dem Filter gebliebenen, braungelben Rückstände werden nun weiter mit 1—2-prozentiger Salzsäure ausgewaschen¹⁾ und die Filtrate ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure kalt gefällt. Dieser Anteil Sulfat (B) ist nur dann rein, wenn man reine Dinitrotolan-Derivate reduziert; bei Rohprodukten ist Diamino-stilben-sulfat darin enthalten. Zweckmäßig werden deshalb beide Sulfatportionen getrennt weiter verarbeitet. Man schlämmt sie mit Wasser an, gibt etwas mehr als die berechnete Menge Natronlauge dazu und kocht auf. Die fast weiße Base wird abfiltriert und aus großen Mengen siedendem Sprit umkrystallisiert.

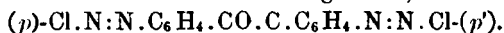
Das *p,p'*-Diamino-tolan, $(p)\text{-NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\text{-(}p')$, bildet fast farblose, bis licht strohgelbe, dünne, flache Prismen oder breite dünne Nadeln von Schmp. 236°. Es ist in Wasser nur spurenweise (ca. 1 : 1300) löslich, auch viele organische Lösungsmittel nehmen es in der Kälte wenig und auch beim Sieden nur mäßig auf. Anilin löst bei 150° reichlich; anhaftende Anilin-Spuren sind aber schwer wegzubringen, so daß man zum Schluß nochmals aus Sprit umkrystallisieren muß. Dem Licht und der Luft ausgesetzt, wird das Diamino-tolan äußerlich rasch unansehnlich, ist aber sonst sehr beständig.

Von den Salzen ist das sehr schwer lösliche, gut krystallisierende Sulfat das bemerkenswerteste. Erwärmt man Diamino-tolan mit verdünnten Säuren, z. B. Salzsäure, auf dem Wasserbade, so geht es unter Wasseraufnahme sehr rasch in das *p,p'*-Diamino-desoxybenzoin über. Das ist der Grund, weshalb man die meisten Diamino-tolan-Salze nur auf Umwegen darstellen kann unter möglichster Vermeidung von Wasser und Wärme und bei raschester Arbeit.

Das *p,p'*-Diamino-desoxybenzoin, $(p)\text{-NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\text{-(}p')$, aus der salzsauren Lösung durch Natronlauge gefällt, krystallisiert aus siedendem Wasser in blaß strohgelben Nadeln vom Schmp. 145°; aus Sprit, in dem es bedeutend leichter löslich ist als Diamino-tolan, erhält man dicke, körnige Krystalle. Die Salze krystallisieren gut. Das Sulfat ist in Wasser schwer löslich. Im Gegen-

¹⁾ Diese mit verdünnter Salzsäure erschöpften, braunen Rückstände können ebenfalls bei späteren Reduktionen wieder mit verarbeitet werden.

satz zum Diamino-tolan, welches beim Diazotieren genau 2 Mol. Nitrit verbraucht, nimmt das Diamino-desoxybenzoin deren 3 auf, indem es ganz normal zuerst die Tetrazo-Verbindung, dann aber bei weiterem Nitrit-Zusatz deren Isonitroso-Verbindung bildet,



N.OH

p,p'-Diamino-tolan liefert wesentlich gelbere bzw. röttere substantive (Baumwoll-) Azofarbstoffe als Diamino-stilben. Dagegen liefert das *p,p'*-Diamino-desoxybenzoin nur Wollfarbstoffe.

Die Leichtigkeit, mit welcher Diamino-tolan Wasser anlagert, in Verbindung mit den Löslichkeitsverhältnissen in Wasser, gestattet selbst sehr geringe Spuren von Diamino-stilben in der Tolanbase nachzuweisen. Der Weg ergibt sich aus dem Gesagten von selbst. Man hydratisiert durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (sicherheits- halber ca. 2 Stunden) auf dem Wasserbad, fällt die Basen mit Lauge oder Soda, filtriert und kocht wiederholt mit Wasser aus. Es hinter- bleibt das Diamino-stilben unlöslich und läßt sich leicht als solches identifizieren (Schmelzpunkt, Sulfat, Azofarbstoffe usw.). Auf dieselbe Weise verarbeitet man die oben erwähnten Anteile des Sulfats (B), wenn sie Diamino-stilben enthalten, kurzerhand auf die Benzquinbase. Die Trennung des Diamino-stilbens vom Diamino-tolan durch Kry- stallisieren ist namentlich dann sehr schwierig, wenn reichlicher von der ersteren Base vorhanden ist.

Biebrich a. Rh., den 1. November 1913, Pharmazeutisches Labo- ratorium Kalle & Co., A.-G.

459. J. Herzig: Über Purpurogallin.

(Eingegangen am 5. November 1913.)

Nierenstein und Spiers¹⁾ sagen:

»Soweit die bisherigen Untersuchungen gehen, ist es nicht entschieden, ob das Purpurogallin drei oder vier freie Hydroxylgruppen enthält. Herzig ist daher der Meinung, daß wir es beim Purpurogallin mit einem Lacton- derivat der Naphthalinreihe zu tun haben, und daß der Eintritt des vierten Methyls (das sich schwer mit Dimethylsulfat und Jodmethyl einführen läßt) erst nach Öffnung des Lactonringes erfolgt.«

Demgegenüber sei betont, daß schon A. G. Perkin das Tetra- acetyl- und das Trimethyl-monoacetyl-Derivat dargestellt hat,

¹⁾ B. 46, 3151 [1913].