

C_7H_{14} 3.39. Die bei $\frac{200}{4}$ für das spec. Gewicht gefundene Zahl ist bedeutend niedriger, als die von Zelinsky und Rudsky für ihr synthetisches Dimethylpentamethylen gefundene¹⁾.

Diese Chemiker betrachten ihren Kohlenwasserstoff als ein vollständig reines Product, welches das spec. Gew. $D_4^{20} = 0.7543$ hat. Sie haben ihre Substanz durch zweimaliges Fractioniren aus einem Product ausgeschieden, das durch Erhitzen des Alkohols $C_7H_{13}.OH$ mit Jodwasserstoff bei 220° erhalten war und von unbekannter Temperatur bis 250° siedete. Das Vorhandensein eines niedriger, als 92° siedenden Theiles ist ein genügender Fingerzeig für das Entstehen von Spaltungs- oder von Isomerisations-Producten.

Die Aufklärung der Natur des von Laskowsky untersuchten Kohlenwasserstoffes ist weiteren Forschungen vorbehalten.

Moskau, $\frac{2.}{14.}$ April 1897.

176. Carl Bülow und Eugen Mann: Ueber das *o*-Nitro-*p*-phenylendiamin.

[Zweite Mittheilung; aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.] (Eing. am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer vorläufigen Mittheilung über das Verhalten des *o*-Nitro-*p*-phenylendiamins gegen Nitrit machte Bülow²⁾ darauf aufmerksam, dass sich in saurer, wässriger Lösung nur eine der beiden Amidogruppen diazotiren lässt. Erst nachdem die entstandene Diazoverbindung mit combinationsfähigen Körpern »gekuppelt« worden ist, wird auch die zweite reactionsfähig gegen salpetrige Säure. Dieses besondere Verhalten wurde dem Einfluss der Nitrogruppe zugeschrieben, da die nicht nitrirte Base unter denselben Umständen sich wesentlich anders verhält.

Wir haben uns jetzt etwas eingehender mit dem genannten Nitrodiamin beschäftigt und sind dabei zu den folgenden Ergebnissen gekommen:

Die Base bildet, gleichwie das Gottlieb'sche³⁾ *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin, mit verdünnter Salzsäure ein sehr beständiges einsäuriges, mit concentrirter Säure ein unbeständiges zweisäuriges Chlorhydrat, welches, bei $110-120^\circ$ getrocknet, allmählich HCl verliert und in

¹⁾ Diese Berichte 29, 403. Sie fanden bei dem ersten Fractioniren bis 92° (0.3 g), bei $92^\circ-94^\circ$ (3 g), bei $94^\circ-100^\circ$ (0.5) u. s. w.

²⁾ Diese Berichte 29, 2284. ³⁾ Ann. d. Chem. 85, 17.

das erstere übergeht. Aus beiden bildet sich, auch wenn man in ihre alkoholische Lösung trockenes N_2O_3 einleitet, ganz glatt nur die Diazo-, nicht die Tetrazo-Verbindung, und zwar selbst dann, wenn überschüssige freie Salzsäure in reichlicher Menge vorhanden ist.

Während sich nach den Angaben von Hinsberg und Udransky¹⁾ beim freien *p*-Phenylendiamin beide Amidogruppen nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoyliren lassen, gelingt das nicht beim Nitro-*p*-phenylendiamin: es entsteht ein Nitromonobenzoyl-*p*-phenylendiamin, und zwar dasselbe, welches sich bildet aus dem Nitrodi-benzoyl-*p*-phenylendiamin durch Verseifen mit alkoholischem Kali. Aehnlich wirken Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf eine wässrige Lösung der Base und ihrer Salze. Man erhält, auch bei Gegenwart von freiem Alkali, immer nur ein monoacetyliertes Product. Es ist identisch mit demjenigen, welches nach den verschiedensten Methoden aus dem Biedermann-Ledoux'schen²⁾ Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin durch Abspaltung einer Acetylgruppe erhalten werden kann. Dieser Diacetylkörper bildete sich aus dem Monoacetylproduct selbst dann nicht, als letzteres mit der 10-fachen Menge Eisessig mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde. Man erhält ihn aber aus dem Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Man kann ihn ferner nicht erhalten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf wässrige oder alkalische Lösungen des Monoacetylkörpers, und ebensowenig ist es gelungen, aus diesem mit Hilfe der Schotten-Baumann'schen Methode ein Nitroacetylbenzoyl-*p*-phenylendiamin darzustellen. Letzteres kann nur aus dem symmetrischen Acetylbenzoyl-*p*-phenylendiamin durch Nitriren in schwefelsaurer Lösung gewonnen werden. Verseift man es, so entsteht als erstes Product wiederum dasselbe Nitromonobenzoyl-*p*-phenylendiamin (Schmelzpunkt 236°), das man durch Benzoylirung aus dem Nitro-*p*-phenylendiamin erhält. Es tritt also beim Nitriren die Nitrogruppe zur $NH.CO.C_6H_5$ -Gruppe in dieselbe Stellung, wie die Benzoylgruppe zur NO_2 -Gruppe beim Benzoyliren der Nitrobase.

Die Abspaltung der einen Acetylgruppe des Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamins geht, im Gegensatz zur Loslösung der zweiten, ausserordentlich leicht vor sich. Ganz verdünnte alkalische und kohlensaure Laugen, Aetzbaryt, Kalkwasser, ja selbst Ammoniakflüssigkeit wirken verseifend. Das entstehende Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin ist eine schwache Base, von der Salze noch nicht dargestellt wurden; sie lässt sich aber leicht in eine sehr haltbare Diazo-Verbindung verwandeln. Kuppelt man diese mit β -Naptoldisulfosäure R, so erhält man nach dem Verseifen eine Verbindung, welche

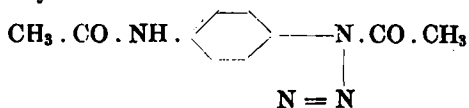
¹⁾ Ann. d. Chem. 254, 254.

²⁾ Diese Berichte 7, 1533.

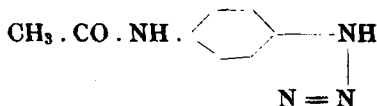
stellungsisomer ist mit derjenigen, die entsteht aus der Diazoverbindung der Base und demselben Copulanden. Die festsitzende Acetylgruppe wird demnach von jener Amidogruppe gehalten, die von Nitrit am leichtesten angegriffen wird, also die grösste Basicität besitzt.

Löst man Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin in kalter concentrirter Salzsäure, so scheidet es sich zunächst nach mehrstündigem Stehen bei 0° wieder krystallinisch aus, dann beginnt langsam Verseifung. Filtrirt man, bevor Alles wieder in Lösung gegangen ist, verdünnt und fügt soviel Alkali hinzu, bis nur noch wenig freie Säure vorhanden ist, so scheidet sich nach einiger Zeit ein rother, krystallinischer, bei 161° schmelzender Körper aus, der aus gleichen Molekeln Nitrodiacetyl- und Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin besteht. Die geringste Spur von Alkali spaltet ihn, und aus der Lösung scheidet sich das bei 189° schmelzende Monoacetylproduct ab. Wird die Verseifung des Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamins mit concentrirter Salzsäure bei 15–18° vorgenommen, so spalten sich beide Acetylgruppen ab, und es scheidet sich das zweisäurige Salz in hellgelben derben Krystallkrusten aus.

Reducirt man in geeigneter Weise den Nitrodiacetylkörper, so entsteht das *p*-Diacetyltriamidobenzol, welches durch Behandeln mit Nitrit in saurer Lösung in das von Mögenburg¹⁾ auf andere Weise gewonnene Diacetylamidobenzolazimid



übergeht. Es verliert selbst in essigsaurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur die am Azimid haftende CO · CH₃-Gruppe, wobei sich das saure, charakteristische Metallsalze bildende Monoacetylamidobenzolazimid

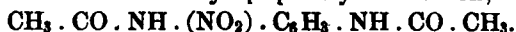


abscheidet.

Ueber das Reductionsproduct des Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamins wird besonders berichtet.

Experimenteller Theil.

o-Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin,



Biedermann und Ledoux stellten den Körper dar durch Nitriren von Diacetyl-*p*-phenylendiamin in eisessigsaurer Lösung. Der

¹⁾ Inaug.-Dissertation, Marburg 1895.

Nachtheil dieser Methode liegt vor Allem in der Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel. An Stelle dessen gebrauchten wir vorthellhaft concentrirte Schwefelsäure. Die Nitrirung wird mit der genau berechneten Menge HNO_3 vorgenommen. Man löst einen Theil *p*-Diacetyl-*p*-phenylendiamin in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur auf, indem man Sorge trägt, dass kein Zusammenballen beim Eintragen in die Säure stattfindet. Die Temperatur soll dabei nicht unter 15° sinken, weil sonst die Lösung zu langsam vor sich geht. Hat man nach dem Lösen durch Kältemischung die Temperatur auf -5° erniedrigt, so lässt man langsam unter kräftigem Rühren ein abgekühltes Gemisch von $\frac{1}{2}$ Theil Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 (= 65.3 pCt. HNO_3) mit einem Theil concentrirter Schwefelsäure einlaufen. Die Operation wird am besten in einem dünnwandigen, eisernen, nicht emaillirten Gefäss vorgenommen. Eine herausgenommene Probe soll, mit Nitrit versetzt und zu einer alkalischen β -Naphthollösung hinzugefügt, keine oder nur ganz schwache Rotfärbung geben. Man lässt nach dem Eintragen des Nitrirgemisches noch zwei Stunden lang stehen und giesst dann auf Eis, wobei sich das *o*-Nitro-diacetyl-*p*-phenylendiamin in feinen hellgelben Nadeln abscheidet. Man entfernt den grössten Theil der freien Säure durch Coliren und Waschen, rührt abermals mit viel Wasser an und stumpft den letzten Rest der Säure bis zur neutralen Reaction mit Soda ab, da andernfalls beim Trocknen leicht Abspaltung der Acetylgruppen stattfindet. Zur Reinigung wird aus heissem Wasser umkrystallisirt: centimeterlange, gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 185°C .

Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$, wurde von Biedermann u. Ledoux a. a. O. als Nitro-*p*-phenylendiamin beschrieben. Ladenburg¹⁾ klärte den Irrthum auf. Er erhielt das Mononitroproduct in ziemlich guter Ausbeute durch kurzes Erwärmen der Diacetylverbindung mit Kalilauge. Kleemann²⁾ beobachtete, dass schon in der Kälte durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge (1:2) auf Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin die in ortho-Stellung befindliche Acetylgruppe mit grösster Leichtigkeit abgespalten wird, während der in meta-Stellung befindliche Acetamidrest unter den gleichen Bedingungen sich nicht verändert. Da nach diesen Methoden immer entweder etwas Ausgangsmaterial unangegriffen bleibt, oder aber ein anderer Theil bis zum Diamin verseift wird, so haben wir die glatte Abspaltung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit versucht. Man übergiesst fein gepulvertes Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin mit der 20-fachen Menge Ammoniakflüssigkeit und lässt bei $10-15^\circ$ so lange unter häufigem Schütteln stehen, bis es ganz in Lösung gegangen

¹⁾ Diese Berichte 17, 147.

²⁾ Diese Berichte 19, 339.

ist, und sich an seiner Stelle die roth gefärbte Monoacetylverbindung absetzt.

Dann entfernt man mittels der Saugpumpe den grössten Theil des Ammoniaks und lässt zum weiteren Auskrystallisiren stehen. Das abfiltrirte und aus Wasser umkrystallisirte Product ist reines Nitro-monoacetyl-*p*-phenylendiamin, dessen Schmelzpunkt bei 189° liegt. Die Angabe Biedermanns, wonach selbst Digeriren mit alkoholischem Ammoniak bei 250—300° nicht verseifend auf Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin einwirken soll, bedarf also wohl der Correctur. — Schneller und in ebenso glatter Weise gelangt man zum Resultat, wenn man 1 Theil Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin mit 2 Theilen Aetzbaryt in der 30-fachen Menge Wasser löst und 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann wird der Baryt durch Einleiten von CO₂ ausgefällt; beim Erkalten krystallisirt aus dem Filtrat das Monoacetylproduct in glänzenden rothen Blättchen aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und kann aus ihm, wenn die Lösung concentrirt ist, durch Wasser zur Abscheidung gebracht werden. Zusatz von wenig Natronlauge beschleunigt sie. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für C₈H₉N₃O₃.

Procente: N 21.54.

Gef. » » 21.88.

Ganz ähnlich wirken kohlensaure Alkalien oder Kalkwasser; man erhält auch hier reine Präparate neben ganz wenig Nitro-*p*-phenylendiamin. Letzteres wird in den Mutterlaugen leicht erkannt durch Ueberführung in das beim Nitro-*p*-phenylendiamin näher beschriebene [Nitro-*p*-phenylendiamin-azo] β-Naphtoldisulfosaure Natron OH.

Anstatt vom Diacetylproduct auszugehen und zu verseifen, kann man auch das Nitro-*p*-phenylendiamin acetyliren. Kocht man 1 Theil Base mit 10 Theilen Eisessig 2 Stunden lang am Rückflusskühler, so bildet sich ganz ausschliesslich die bei 189° schmelzende Monoacetylverbindung; man erhält auf diese Weise den Diacetylkörper überhaupt nicht. Die zweite Amidogruppe ist also durch die Nitrogruppe gegen die Einwirkung von Eisessig vollkommen geschützt; Essigsäureanhydrid wirkt indessen auch hier diacetylirend: Man erhält beim Kochen von 1 Theil Base mit 5 Theilen Anhydrid das gelbe, bei 185° schmelzende Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin. — Endlich führt noch ein dritter Weg in fast quantitativer Ausbeute zum Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin: Man schüttelt eine Lösung von 1 Theil Base, oder ihres salzsauren Salzes, in 50 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Die Monoacetylierung ist in wenigen Minuten beendet und das entstandene Product von grosser Reinheit. Diacetylierung wurde auch hier nicht beobachtet, im Gegensatz zur nicht nitrirten Base; denn *p*-Phenylendiamin geht, ebenso behandelt,

ausserordentlich leicht und glatt in Diacetyl-*p*-phenylendiamin über. Anwendung von Acetylchlorid ist in beiden Fällen weit weniger empfehlenswerth.

Diazoverbindung des Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamins,
 $(\text{NO}_2) \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin mit überschüssiger Salzsäure und fügt Nitrit hinzu, so ist die völlige Umwandlung des Amins in seine Diazoverbindung scharf zu bestimmen durch das Verschwinden der orangeröthen und Auftreten einer schwach weingelben Färbung. In krystallinischer Form erhält man die Diazoverbindung, wenn man 1 Theil der Monoacetylverbindung in 10 Theilen Alkohol löst, überschüssige alkoholische Salzsäure hinzufügt und nun einen kräftigen Strom von gasförmiger salpetriger Säure einleitet. Dabei ist Kühlung von aussen nicht unbedingt nothwendig, denn selbst bei 40° tritt eine Zersetzung noch nicht ein. Durch vorsichtigen Zusatz von Aether und langsames Abkühlen kann man das Diazochlorid in grossen, feinen, weissgelben Nadeln erhalten, welche abgesaugt, mit gewöhnlichem Aether gewaschen und bei Zimmertemperatur im Exsiccator getrocknet, vorzüglich haltbar sind. Sie lösen sich ausserordentlich leicht in Wasser. Die erhaltene Lösung reagirt neutral. Versetzt man mit Soda, so bleibt ihre Combinationsfähigkeit bei guter Kühlung längere Zeit erhalten, indessen tritt sofortige Umlagerung in die Isodiazoverbindung ein, wenn man sie in verdünnte Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur einträgt. Die Combinationsfähigkeit ist verschwunden. Fügt man aber zu einer nicht gefärbten Mischung mit *R*-Salzlösung tropfenweise Essigsäure, so beginnt fast augenblicklich, nach Eintreten der sauren Reaction, Farbstoffbildung, die durch weiteren Essigsäurezusatz vermehrt werden kann. Das beweist die ungemein grosse Labilität der Isodiazogruppe der vorliegenden Verbindung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}$.

Procente: N 23.09.

Gef. » » 22.97.

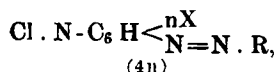
Combinirt man Nitro-*p*-acetylamidodiazobenzol in sodaalkalischer oder schwach essigsaurer Lösung mit β -Naphtoldisulfosäure-*R*, so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle in saurem Bade schön blauroth anfärbt. Er krystallisirt in langen, äusserst feinen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, lässt sich selbst aus dünnen Lösungen vollkommen aussalzen und ist zu bezeichnen als [Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin-azo] 2-Naphtol-3.6-disulfosäure OH¹⁾. Versetzt man eine con-

¹⁾ Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der Deutschen Patentlitteratur. I. Theil. Natürliche Systematik der Azofarbstoffe; 1897. Otto Wigand, Leipzig. Seite 9 ff.

centrirte Lösung von 1 Theil dieses Farbstoffes mit 5 Theilen concentrirter Salzsäure (38 pCt.) und erhitzt zum Sieden, so tritt schnell Verseifung ein, und die [Nitro-*p*-phenylendiamin-azo]-2-Naphtol-3.6-disulfosäure OH scheidet sich in mikroskopisch feinen Nadelchen ab. Die Abspaltung ist vollendet, wenn eine Probe, in die Diazoverbindung übergeführt und in sodoalkalischer Lösung abermals mit 2-Naphtol-3.6-disulfosäure combinirt, eine Verbindung giebt, die in Alkalien mit rein blauer Farbe löslich ist. Die Lösung, welche einen Ueberschuss von Soda enthalten soll, darf auf Filtrirpapier gegossen keinen rothen Rand zeigen.

Der auf obige Weise erhaltene Amidoazofarbstoff weicht äusserlich und in seinen Färbeeigenschaften nur wenig von seiner acetylirten Muttersubstanz ab. Er ist strukturisomer mit jener Verbindung, welche entsteht, wenn man die Diazoverbindung des Nitro-*p*-phenylendiamins mit 2-Naphtol-3.6-disulfosäure kuppelt, unterscheidet sich aber von ihr ganz scharf durch die röthere alkalische Lösung und die rothe Farbe des ausfallenden krystallinischen Farbstoffes.

Versetzt man eine dünne, neutrale Lösung des Farbsalzes der [Nitro-*p*-phenylendiamin-azo] 2-Naphtol-3.6-disulfosäure OH mit Salzsäure, so findet ein merklicher Farbumschlag nicht statt; wird nun Nitrit hinzugefügt, so scheidet sich die Diazoverbindung $\text{Cl} \cdot \text{N}_2 \cdot (\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4 \cdot (\text{SO}_3 \text{Na})_2 \cdot \text{OH}$ in schwerlöslichen blaurothen Flocken ab. Sie ist in saurer Lösung ausserordentlich beständig, man muss schon recht lange kochen, um sie zu zerstören. Fügt man sie zu einer ganz dünnen, eiskalt gehaltenen Sodalaug, so geht sie mit violettblauer Farbe in Lösung, die indessen nach einiger Zeit in Schmutzigoth umschlägt. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits von Nietzki an der Diazoverbindung der [*p*-Phenylendiamin-azo]-2-Naphtol-3.6-disulfosäure OH gemacht. Bülow fand, dass dieser Farbumschlag ganz charakteristisch ist für alle Diazoverbindungen der allgemeinen Formel:



wo X irgend welche Substituenten, R irgend einen combinationsfähigen Körper, und mag er selbst diazotirbar sein, bedeutet. Diese Reaction ist in jenen Fällen von besonderer Wichtigkeit, wo es sich darum handelt, zu entscheiden, welche der beiden Amidogruppen eines (act. b) l. NH_2 . bd. oder (act. h) n. NH_2 . db. Amidoazofarbstoffes zuerst durch Nitrit angegriffen wird.

Combinirt man obige blaurothe Diazoverbindung mit β -Naphtol-disulfosäure R, so erhält man denselben, structuridentischen n.OH(b) n.OH Diazofarbstoff, zu welchem man einfacher gelangt, wenn man den strukturisomeren Amidoazofarbstoff aus *o*-Nitro-*p*-phenylendiamin

und R-Salz mit R-Salz combinirt. Durch Eintragen obiger Diazoazoverbindung in schwache Natronlauge tritt momentan Umlagerung in die nichtkuppelnde Isodiazoverbindung ein. Schon Essigsäure bewirkt indessen ihre Rückverwandlung in die reactionsfähige Substanz.

Nitromonobenzoyl-*p*-phenylendiamin,
 $\text{NO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}) \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$,

wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode aus *o*-Nitro-*p*-phenylendiamin und Benzoylchlorid gewonnen. Es ist besonders bemerkenswerth, dass keine Spur der Dibenzoylverbindung erhalten werden konnte. Eugen Mann stellte es dar aus dem Nitroacetylbenzoyl-*p*-phenylendiamin durch Abspalten der Acetylgruppe. Es krystallisirt in schönen gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 236° , ist nicht gerade leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, fast unlöslich in siedendem Wasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$.

Procente: C 60.70, H 4.28, N 16.34.

Gef. » » 60.60, » 4.38, » 16.47.

Um es in seine Diazoverbindung überzuführen, verreibt man 1 Theil des Amins mit 10 Theilen 20-proc. Salzsäure, fügt einen beträchtlichen Ueberschuss von Nitrit hinzu und erwärmt langsam auf 60° . Das rothe Nitromonobenzoyl-*p*-phenylendiamin verwandelt sich durch die Säure zunächst in ein sehr leicht dissociirendes, schwachgelbes Salz, das bei erhöhter Temperatur als Diazoverbindung in Lösung geht. Zum Schluss erhitzt man zum Sieden, filtrirt und lässt langsam erkalten. Das Nitro-*p*-benzoylamidodiazobenzolchlorid krystallisirt in grossen, schwach gelblich-weiss gefärbten, glänzenden Blättchen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl} + 2\text{aq}$.

Procente: N 16.10.

Gef. • » 16.10.

Es ist ebenso beständig wie die betreffende Acetylverbindung, nur weit schwerer löslich, verpufft ohne Knall beim stärkeren Erhitzen und combinirt sich mit β -Naptoldisulfosäure-R zu einem in färberischem Sinne »schwerlöslichen« bordeauxrothen Farbstoffe. — Die Umwandlung der normalen Diazoverbindung in die Isodiazoverbindung und ihre Rückverwandlung in die normale geht ebenso glatt vor sich wie diejenige des Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamins.

Verhalten des Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamins gegen concentrirte Salzsäure.

Kocht man 1 Theil Nitro-Diacetyl- oder -Monoacetyl-*p*-phenylendiamin am Rückflusskühler 15 Minuten lang mit 5 Theilen concentrirter Salzsäure, so krystallisirt das zweisäurige Salz des Nitro-*p*-phenylendiamins in derben hellgelben Krystallkrusten oder als

gelblich-weisses Krystallmehl aus, welches beim Erhitzen auf 120° langsam 1 Mol. HCl verliert. Man erhält deshalb bei Chlorbestimmungen immer wechselnde Werthe. Das einsäurige Salz entsteht beim Umkrystallisiren des zweisäurigen aus Wasser, oder durch Behandeln der schon von Ladenburg beschriebenen Base mit verdünnter Salzsäure. Es krystallisirt in Tafeln. Eine Chlorbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot 4\text{HCl}$.

Procente: Cl 18.60.

Gef. » » 18.76.

Nimmt man die Abspaltung der Acetylgruppen in der Kälte vor, so muss man, um zum zweisäurigen Salz der Base zu gelangen 8 bis 10 Tage lang stehen lassen. Als Zwischenproduct bildet sich die schon einleitend erwähnte bei 161° schmelzende Verbindung, welche besteht aus gleichen Molekülen des monoacetylirten und des diacetylirten Nitro-*p*-phenylendiamins.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}) \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) + \text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{OC} \cdot \text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$

Procente: C 50.00, H 4.63, N 19.44,

Gef. » » 50.40, 49.65, » 4.92, 5.50,

» » N 19.57, 19.53, 19.05, 18.99.

Giebt man zu einer wässrigen Lösung dieses Körpers wenig Natronlauge hinzu, so fällt Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 189° schmilzt. — Ueber die aus dem *o*-Nitro-*p*-phenylendiamin in wässriger Lösung entstehende Diazoverbindung wurde schon früher berichtet. Wir haben inzwischen auch das krystallinische Chlorhydrat dargestellt. 1 Theil des sogenannten zweisäurigen Salzes wurde in 10 Theilen 100-proc. Alkohols aufgelöst, dann noch 1 Theil absolut ätherischer HCl-Lösung hinzugefügt und nun ein langsamer Strom salpetriger Säure so lange eingeleitet, bis rothe Dämpfe aus der alkalischen Flüssigkeit entwichen. Selbst unter diesen, einer Teträzotirung durchaus günstigen Umständen, entstand ausschliesslich die Diazoverbindung, welche sich als grauweisses, schweres Krystallmehl ausschied. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + 1\text{aq.}$

Procente: N 25.68.

Gef. » » 25.50.

Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und giebt mit β -Naphthol-disulfosäure in alkalischer Lösung zusammengebracht die äusserst charakteristische Erscheinung, dass sich bei genügender Concentration nach wenigen Augenblicken der entstandene (act. b) n.OH Oxyazofarbstoff: [Nitro-*p*-phenylendiamin-azo] 2-Naphthol-3.6-disulfosäure OH aus der schmutzig-rothbraunen Lösung in grünschillernden nadelförmigen Kryställchen ausscheidet, welche im durchfallenden Licht dunkel-

blau erscheinen. Hierdurch unterscheiden sie sich scharf von dem obengenannten, aus Nitromonoacetyl-*p*-phenylendimin entstehenden Farbstoff. Eine Na-Bestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})_2$.

Procente: Na 8.98.

Gef. » » 9.07.

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser mit bräunlich-rother Farbe, sie wird durch Alkalizusatz krystallinisch abgeschieden; Säure verschiebt die Nuance nach Roth hin; sie ist indessen zu trübe, um für Wollfärberei von Werth zu sein. Die aus ihr entstehende Diazo-Verbindung zeigt im Grossen und Ganzen dieselben Eigenschaften wie die besprochene stellungsisomere. Mit ihrer Hülfe lassen sich leicht gemischte ^(b) Disazofarbstoffe, oder die ungemischte Verbindung von 2-Naphtol-3.6-disulfosäure-[azo-Nitro-*p*-phenyldiamin-azo]-2-Naphtol-3.6-disulfosäure_{OH} herstellen. Sie löst sich unter Sodazusatz mit blauer Farbe auf, färbt ungebeizte Baumwolle ebenso an, schlägt aber beim Waschen und Seifen nach Violet hin um, und ist demnach für technische Zwecke ohne Werth. Schon Wasser in genügender Menge wirkt dissociirend auf das Farbsalz.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4 \cdot (\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})_2]_2$.

Procente: Na 10.56.

Gef. » » 10.34.

Reduction des *o*-Nitrodiacetyl-*p*-phenyldiamins.

10 Theile Eisenpulver werden mit 50 Theilen Wasser und 2 Theilen 60-procentiger Essigsäure langsam zum Sieden erhitzt. Dann trägt man nach und nach 5 Theile *o*-Nitrodiacetyl-*p*-phenyldiamin ein und kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers oder am Rückflusskühler so lange, bis das zunächst sich braun ausscheidende Eisenoxyd schwarz geworden ist. Nun neutralisirt man sehr vorsichtig mit Soda-lösung, kocht noch einige Zeit, filtrirt und dampft ein. Das *o*-Amido-diacetyl-*p*-phenyldiamin scheidet sich in weissen Kryställchen ab, die in den gewöhnlichen Mitteln leicht löslich sind. Es bildet Salze und schmilzt bei 231°—232°, wobei es, wie es scheint, in seine Anhydroverbindung übergeht.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3\text{CONH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$.

Procente: N 20.29.

Gef. » » 20.50.

Diacetylamidobenzolazimid

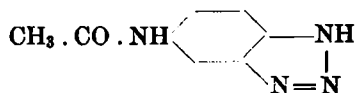
entsteht aus dem *o*-Amido-diacetyl-*p*-phenyldiamin, wenn man seine angesäuerte Lösung mit soviel Nitrit versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier eben gebläut wird. Es scheidet sich in rein weissen Nadelchen aus. Man krystallisirt es um, indem man es in möglichst wenig Eisessig

bei 20° auflöst und die Lösung mit dem 5—6-fachen Volumen Eiswasser versetzt; es scheidet sich dann in grossen Nadeln vom Schmp. 165° ab. Mögenburg¹⁾ giebt 185° an,

Am einfachsten gelangt man zu demselben Product, wenn man 1 Theil *o*-Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin in 10 Theilen 30-procentiger Salzsäure löst, sehr gut kühlt, granulirtes Zink (Zinkstaub ist der heftigen Einwirkung wegen weniger zu empfehlen) hinzufügt und stehen lässt, bis die Lösung wasserhell geworden ist. Dann versetzt man mit dem 3-fachen Volumen Wasser, filtrirt und scheidet durch Zusatz von Nitrit das rohe Diacetylamidobenzolazimid ab. Es muss schnell filtrirt und gut mit Wasser gewaschen werden, da die anhaftende Salzsäure sonst leicht die am Azimidkern sitzende Acetylgruppe abspaltet.

Monoacetylamidobenzolazimid

bildet sich aus dem Diacetylproduct nach Mögenburg schon durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure, ein Beweis, dass die am Azimidkern haftende Acetylgruppe äusserst labil ist. Der Grund ist zu suchen in der stark sauren Natur des am Stickstoff haftenden Wasserstoffatoms. Es entsteht ausserdem ganz glatt, wenn man rohes Diacetylamidobenzolazimid im Oelbade einige Grad über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bis die Blasenbildung nachgelassen hat. An den kälteren Theilen der Gefässwandung schlägt sich Essigsäure nieder. Man krystallisirt nach dem Erkalten aus siedendem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle um und erhält so lange, schwach grau-weiss gefärbte Nadelchen vom Schmp. 241°. Mögenburg und Nietzki geben 248° an. — Aeusserst leicht geht die Abtrennung der einen Acetylgruppe vor sich, wenn man das Rohproduct in ganz wenig concentrirter Salzsäure löst und 2—3 Minuten auf 35° erwärmt. Versetzt man nun mit der doppelten Menge Wasser und kühlt ab, so erhält man die Monoacetylverbindung in bester Reinheit. Löslichkeitsverhältnisse und einige andere Eigenschaften werden von Mögenburg, der sein Product auf anderem Wege erhielt, angegeben. Hervorzuheben ist die Fähigkeit des Azimids, mit Metallen, wie z. B. Zn, Hg, Cu, Salze zu geben, welche zum Theil schön krystallisiren. Seiner ganzen Bildung zufolge muss ihm die Constitutionsformel



zukommen; ein Zweifel über die unsymmetrische Lagerung des sauren Wasserstoffatoms kann ebensowenig obwalten, wie darüber, dass es

¹⁾ Inang. Dissertation, Marburg 1895.

sich an jenem Stickstoffatom befindet, welches in para-Stellung zum Acetamidrest steht.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3\text{CO})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{H}$.

Procente: C 54.545, H 4.545, N 31.82.

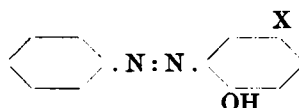
Gef. » » 54.51, » 4.78, » 31.87.

Erhitzt man eine concentrirt salzsaure Lösung des Acetylamidobenzolazimids zum Sieden, so spaltet sich die Acetylgruppe ab, und man erhält das entsprechende Amidobenzolazimid.

177. K. Auwers und H. Röhrig: Ueber einige neue Oxyazokörper und Triphendioxazinderivate.

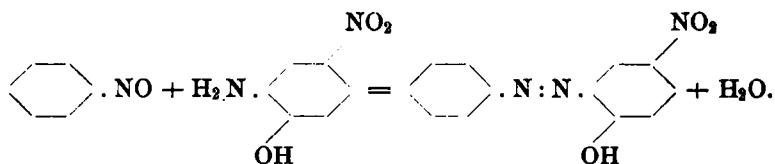
(Eingegangen am 28. April.)

Für kryoskopische Untersuchungen, die an anderem Ort ¹⁾ mitgetheilt worden sind, war es wünschenswerth einige Orthooxyazokörper darzustellen, die in Parastellung zum Hydroxyl einen stark negativen Substituenten, wie NO_2 , CN , CO_2R , CHO , enthielten, also dem Schema



entsprachen. Durch directe Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die betreffenden Phenole lassen sich die gewünschten Verbindungen entweder gar nicht, oder nur schwer gewinnen, denn es ist schon früher von verschiedenen Seiten vergeblich versucht worden, z. B. in das *p*-Nitrophenol oder in die *p*-Oxybenzoesäure den Diazobenzolrest einzuführen. Ebenso wenig Erfolg hatten analoge Versuche, die wir mit einer Reihe ähnlicher Verbindungen angestellt haben.

Dagegen führte Condensation von Nitrosobenzol mit passenden *o*-Amidophenolen zum Ziele, eine Methode, die bereits von Bamberger ²⁾ und Mills ³⁾ zur Darstellung zahlreicher Azokörper benutzt worden ist. Beispielsweise erhält man das Benzolazo-*p*-nitrophenol nach folgendem Schema:



¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 337.

²⁾ Diese Berichte 29, 102.

³⁾ Chem. Soc. 1895, I, 925.