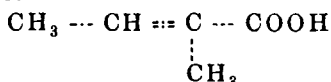
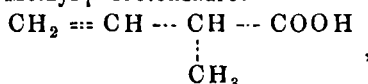


spricht vielleicht der Spaltung in Pseudobutylen und Kohlensäure, welche nach den Versuchen von Pagenstecher bei der Behandlung der Hydrobrommethylocrotonsäure mit kohlensaurer Natronlösung eintritt.

Die Umwandlung von Angelicasäure in Methylocrotonsäure scheint sich mit der Zeit auch schon bei der einfachen Aufbewahrung zu vollziehen. Ein Präparat von Angelicasäure, welches sich seit mehr als 25 Jahren in der Sammlung des hiesigen Universitätslaboratoriums befindet, und welches in seinem Aeusseren genau die Form der Angelicasäure besitzt, die ich zu vorstehenden Versuchen aus der Angelicawurzel bereitete, enthielt keine Angelicasäure mehr, sondern bestand jetzt nur aus reiner Methylocrotonsäure. In dem Verhalten der Angelicasäure ist eine gewisse Aehnlichkeit mit dem der β -Crotonsäure nicht zu verkennen. Ob die Angelicasäure aber in der That in unmittelbarer Beziehung zu diesen Säuren steht, sie entsprechend der Methyl- α -Crotonsäure:



vielleicht als eine Methyl- β -Crotonsäure:



aufzufassen ist, mögen erst weitere Versuche, welche mich gegenwärtig beschäftigen, entscheiden.

Universitätslaboratorium Halle a. S., den 10. Februar 1879.

73. Otto N. Witt: Ueber Azoderivate des Diphenylamins und Diphenylnitrosamins.

(Gleichzeitig als 4. Mittheilung über aromat. Nitrosamine.)

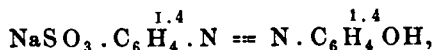
(Eingegangen am 14. Februar.)

Die vorliegende Arbeit bildete ursprünglich einen Theil einer grösseren Untersuchung, welche schon seit einiger Zeit ihrer Hauptsache nach fertig lag¹⁾ und zum Zwecke hatte, über die von mir erfundenen und von der Firma Williams, Thomas & Dower in Brentford und Fulham bei London im Grossen bereiteten neuen, sogenannten Azofarbstoffe das Wissenswerthe mitzutheilen. Da inzwischen von anderer Seite Untersuchungen über die grosse Mehrzahl dieser Körper veröffentlicht worden sind, so beschränke ich mich darauf, die bereits beschriebenen Körper hier lediglich ihrer technischen Vergleichung gegenüberzustellen und vollständigere Notizen

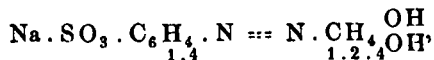
¹⁾ Diese Ber. X, 1509.

nur über das vom Diphenylamin sich ableitende Tropaeolin OO zu geben.

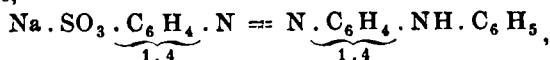
Von den in hiesiger Fabrik bereiteten Farbstoffen entsprechen Tropaeolin Y dem sauren Natriumsalz der Oxyazobenzolsulfonsäure,



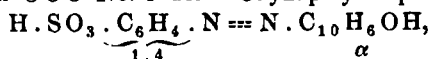
Tropaeolin O dem sauren Natriumsalz der Metadioxyazobenzolsulfonsäure,



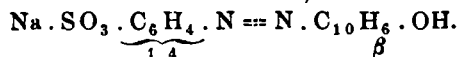
Tropaeolin OO dem Kaliumsalz der Phenylamidoazobenzolsulfonsäure,



Tropaeolin OOO No. 1 der α Oxynaphtylazophenylsulfonsäure,



Tropaeolin OOO No. 2 dem entsprechenden Derivate des β -Naphtols in Form seines Natriumsalzes,



Tropaeolin OOOO ist ein Isomeres der beiden letzteren und ein Einwirkungsprodukt des Diazobenzols auf eine unter eigenthümlichen Verhältnissen gebildete Naphtolsulfonsäure. Seine Darstellung hat sich als zu kostspielig erwiesen und ist daher zur Zeit nicht im Betriebe.

Aus Obigem geht hervor, dass ich als Tropaeoline alle gelben und orangerothern Farbstoffe bezeichne, welche durch Einführung der Sulfogruppe in Amido- oder Oxyazokörper entstehen. Dieselben werden in der Praxis nach ihrer Nuance mit den Buchstaben Y (yellow) und O (orange) unterschieden.

Der bei weitem schönste unter diesen Körpern ist das Tropaeolin OO. Derselbe erzeugt auf Wolle und Seide ein feuriges Goldgelb; in ihm sind die basischen Eigenschaften des Amidoazobenzols genügend abgestumpft, um seine Anwendung selbst in Gegenwart schwacher Säuren zu ermöglichen. Es ist dies ein Punkt von höchster Wichtigkeit für den Seiden- und Wollenfärber.

Die Muttersubstanz dieses Körpers ist das

Phenylamidoazobenzol.

Zur Darstellung dieses Körpers dient das nachfolgende Verfahren:

17 g Diphenylamin werden in
100 ccm Alkohol gelöst.

Diese Lösung wird auf 0° abgekühlt und alsdann die Auflösung von
 14 g Diazobenzolchlorid in
 50 ccm Alkohol

zugegossen. Eine solche Lösung wird durch Wechselersetzung der theoretischen Mengen Anilin, Natriumnitrit und Salzsäure bereitet. Wenige Augenblicke nach der Mischung dieser Flüssigkeiten färbt sich der Inhalt des Kolbens unter Erwärmung gelb und später rothbraun. Man kühlt aufs sorgfältigste und tröpfelt zu der Mischung in dem Maasse, in dem die Intensität der Färbung wächst, eine alkoholische Lösung von reinem Trimethylamin¹⁾. Dabei ist zu beachten, dass stets nur soviel Trimethylamin zugegeben werden darf, als nöthig ist, um die freigewordene Salzsäure zu binden und ihren Einfluss auf das noch nicht angegriffene Diphenylamin zu verhindern. Niemals darf die Flüssigkeit bis zum Gelbwerden mit Trimethylamin versetzt werden, da in diesem Falle Schmierbildung eintreten würde. Nach etwa anderthalb Stunden ist die Einwirkung soweit vorgeschritten, dass der Zusatz selbst eines Tropfens Trimethylamin sofortige Gelbfärbung hervorruft. Die Reaction ist alsdann beendet. Der Kolbeninhalt bildet eine dunkle Flüssigkeit, aus der sich grosse Tropfen eines dicken, schwarzbraunen Oeles abgeschieden haben. Auf Zusatz von viel kaltem Wasser fällt alles Phenylamidoazobenzol als schwarzes, nach einigen Tagen erstarrendes Oel aus. Es ist mir indessen nie gelungen, aus diesem Körper durch blosse Rekrystallisation ein reines Produkt zu bereiten. Etwas umständlich aber ganz rein erhält man dasselbe nach folgender Methode.

Man löst das Rohprodukt in reinem Benzol und leitet in die trockne Lösung trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung. Nach einiger Zeit filtrirt man die rothviolette Lösung von dem in grossen Krystallen ausgefallenen Chlorhydrat ab. Dieses letztere wird mit Benzol gewaschen, getrocknet und mit verdünntem Natronhydrat zerlegt. Die abgeschiedene, krystallinische Masse wird in Alkohol gelöst und (auf die von einer Operation herrührende Menge) mit

50 ccm Amylnitrit und

25 ccm Eisessig

versetzt, gelinde erwärmt und langsam abgekühlt. Die sich ausscheidenden, prachtvollen Nadeln des später zu beschreibenden Nitrosamins werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und mit einer Mischung von gleichen Maasstheilen Alkohol und Salzsäure zum Sieden erhitzt. Man fällt die tiefviolette Lösung mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak oder Trimethylamin, und erhält schliesslich

¹⁾ Die grosse Löslichkeit des Trimethylamins und seines Chlorhydrates in Alkohol, sowie seine Umempfindlichkeit gegen salpetrige Säure machen dasselbe zu einem äusserst bequemen Reagenz.

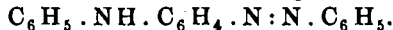
durch zwei- bis dreimalige Krystallisation aus Aetheralkohol und niedrigst siedendem Petroleumbenzin reines Phenylamidoazobenzol.

Dasselbe krystallisirt in rein goldgelben, schimmernden Blättchen, aus Aetheralkohol in feinen Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 82°. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Ligroin, zerflüsslich in Benzol. Heiss gesättigte Lösungen scheiden den Körper zunächst als rothes Oel aus. Alkoholische Lösungen färben sich auf Zusatz von Säuren prachtvoll violett und scheiden nach einiger Zeit die Salze in Form grauer Krystalle ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz durch Indigoblau in Rothviolett übergeht.

Die Analyse bestätigte die vermuthete Zusammensetzung.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}N_3$	Gefunden
C	79.12	79.66
H	5.49	5.92
N	15.39	—
	<u>100.00.</u>	

Seine Bildungsweise, sowie der Umstand, dass durch Behandlung mit Reductionsmitteln Amidodiphenylamin und Anilin erhalten werden, berechtigen zur Annahme der nachfolgenden Structurformel:



Durch Behandlung mit Amylnitrit und Säuren geht dieser Körper über in das entsprechende

Nitrosamin.

Dasselbe krystallisirt in prachtvollen, orangerothern, flachen Nadeln, welche in Alkohol nur sehr schwer, in Benzol und Eisessig aber leicht löslich sind. Die schönsten Krystalle erhält man aus Eisessig, welcher indessen bei längerem Kochen zerstörend einwirkt. Der Schmelzpunkt liegt bei 119.5°. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O$	Gefunden in Präp. versch. Darst.	
		I	II
C	71.53	71.96	71.54
H	4.63	5.37	5.39
N	18.54	—	—
O	5.30		
	<u>100.00.</u>		

Dieser Körper verhält sich zum Diphenylnitrosamin wie der zuerst beschriebene zum Diphenylamin und besitzt die Formel



Reagirt man auf Diphenylamin, anstatt mit Diazobenzol mit der Sulfosäure desselben, so entsteht

Tropaeolin OO.

Die freie Säure bildet stahlglänzende, graue, haarfeine Nadeln, welche in Wasser nur wenig mit blassrother Farbe, etwas mehr in Alkohol und Eisessig löslich sind. Sie ist eine starke Säure und bildet mit Metalloxyden wohlcharakterisirte Salze, welche sich durch grosse Schwerlöslichkeit auszeichnen. Im Handel findet sich namentlich das

Kaliumsalz. Dichroitische, bell- und dunkelgoldgelb erscheinende, oft zolllange, flache Nadeln, die sich meist fächerförmig ordnen. Leicht löslich in heissem, reinem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Geringe Mengen von Mineralsalzen verringern die Löslichkeit ungemein. Mineralsäuren machen unter Violettfärbung die Säure frei. Darauf beruht die Anwendung dieses Körpers als Indicator¹⁾. Aus diesem Grunde verwendet auch der Färber meist Essig- anstatt Schwefelsäure in Verbindung mit diesem Farbstoff. Die folgenden Zahlen wurden bei der Analyse erzielt.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_3SO_3K$	Gefunden		
		I	II	III
C	55.25	55.32	55.65	55.70
H	3.58	4.34	2.96	3.80
N	10.73	—	—	—
S	8.18	—	—	—
O	12.28	—	—	—
K	9.98	—	—	—
	100.00.			

Natriumsalz. Dem vorigen sehr ähnlich, aber weniger schön krystallisierend.

Ammoniumsalz. Dem Kaliumsalz zum Verwechselln ähnlich.

Trimethylaminsalz. Dieses ist das einzige leichtlösliche Salz. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich und bildet prachtvolle, grosse, goldglänzende, biegsame Blätter.

Barium- und Calciumsalz sind ganz unlösliche, gelbe Niederschläge. Ebenso die Salze der schweren Metalle.

Eine eigenthümliche Zersetzung zeigt das Anilinsalz. Dasselbe geht beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin plötzlich unter heftiger Reaction in Indulin $C_{18}H_{15}N_3$ über. Es ist dies eine neue Entstehungsweise dieses Körpers. Ich studire augenblicklich diese Reaction.

Bei der Reduction des Tropaeolins entstehen Sulfanilsäure und Amidodiphenylamin. Ich unterlasse die nähere Beschreibung dieses letzteren, da es mit andern Körpern demnächst in einer andern Notiz genau beschrieben werden wird.

Star Chemical Works, London W., Febr. 1879.

¹⁾ W. v. Miller, diese Berichte XI, 460.