

**546. O. Wallach und E. Schulze: Ueber einige vom Phenylendiamin abgeleitete Azo- und Dis-Azoverbindungen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 18. December.)

Im Anschluss an die kürzlich von dem Einen von uns mitgetheilten Versuche<sup>1)</sup>, betreffend die Ueberführung von Diaminen in Azoverbindungen, haben wir entsprechende Verbindungen aus dem gewöhnlichen, unter dem Einfluss der salpetrigen Säure so ungemein veränderlichen Meta-Phenylendiamin herzustellen gesucht.

Die Gewinnung von Monoacetphenylendiamin bot anfangs recht erhebliche Schwierigkeiten, die aber vollständig überwunden wurden, nachdem wir das Chlorhydrat jener Verbindung als einen leicht isolirbaren Körper kennen gelernt hatten.

Wir verfahren, um zu dem gewünschten Produkt zu gelangen, in folgender Weise:

1 Molekül Phenylendiamin wird mit 2 Molekülen Eisessig während zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, das noch heisse Produkt in eine Schale ausgegossen und nach dem Erkalten mit 1 Molekül Salzsäure (von 1.12 specifischem Gewicht) gut durchgerührt. Man überlässt die Masse einige Zeit sich selbst und saugt nach etwa einer Stunde die ausgeschiedenen Krystalle ab. Die Mutterlaugen liefern nach dem Eindampfen im Vacuum noch weitere Krystallisationen. Die Ausbeute an diesen Krystallen, welche aus salzsaurem Monoacetmetaphenylendiamin,  $C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ NHCOCH_3 \end{cases} HCl$ , bestehen (berechnet 19.47 pCt. HCl, gefunden 19.23 pCt. HCl), ist eine vorzügliche. Die Verbindung ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkoholäther und kann daher auch aus dem nach dem Kochen des Phenylendiamin mit Essigsäure erhaltenen Reaktionsprodukte durch Lösen des letzteren in Alkohol, Hinzufügen der nöthigen Menge concentrirter Salzsäure und Ausfällen mit Aether abgeschieden werden. Vom Phenylendiaminchlorhydrat unterscheidet sich das Salz dadurch, dass es beim Erhitzen auf dem Platinblech vor der Verflüchtigung schmilzt (beiläufig gegen 280°), während ersteres ohne zu schmelzen verdampft.

Das freie Acetphenylendiamin kann aus dem Chlorhydrat gewonnen werden, indem man eine wässrige Lösung von 1 Molekül des letzteren mit 1 Molekül Kaliumbicarbonat versetzt und mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein unter dem Exsiccator zu blättrigen Krystallen erstarrender Syrup, der in Wasser ungemein löslich ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2825.

Phenol-azo-Acet(m-)amidobenzol,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot COCH_3 \\ N \equiv N \dots C_6H_4 OH \end{array} \right.$

Die Verbindung wurde genau so erhalten wie die entsprechende, welche aus dem Acettoluylendiamin neulich dargestellt worden ist. Sie ist von ziegelrother Farbe und schmilzt gegen  $208^\circ$ , beginnt aber schon vorher unter Dunkelfärbung zu sintern.

	Berechnet	Gefunden
C	65.88	65.93 pCt.
H	5.09	5.12 »

Phenol-azo-Amidobenzol,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N \equiv N \dots C_6H_4 OH \\ NH_2 \end{array} \right.$ ,

entsteht aus der vorigen Verbindung durch kurzes Kochen mit 10—12 Theilen 25procentiger Salzsäure. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein salzsaures Salz in Krystallen aus, aus dessen wässriger Lösung durch vorsichtige Neutralisation mit kohlensaurem Alkali die freie Amido-Oxyazoverbindung in braungelben Krystallschuppen, welche bei  $168^\circ$  schmolzen, gefällt wird.

	Berechnet	Gefunden
C	67.60	67.50 pCt.
H	5.16	5.53 »

Benzol-disazo-Phenol,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N \equiv N \dots C_6H_4 OH \\ N \equiv N \dots C_6H_4 OH \end{array} \right.$ ,

wurde durch Diazotirung des Phenol-azo-Amidobenzol und darauf folgender Paarung mit Phenol in alkalischer Lösung dargestellt. Es wurde in Form eines sehr dunkel gefärbten Pulvers erhalten, das in Natronlauge leicht löslich ist.

	Berechnet	Gefunden
C	67.73	67.75 pCt.
H	4.40	4.59 »

#### 547. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchung über die Chlorverbindungen des Jods.

(Eingegangen am 20. December.)

Die Bildungswärme der Jodchloride habe ich direkt gemessen, indem ich die Wärmemenge bestimmte, welche bei der Einwirkung von trockenem, gasförmigen Chlor auf festes Jod entwickelt wird. Als Chlorgasbehälter diente der früher beschriebene Apparat (Pogg. Ann. 148, 177; auch Thomsen, Therm. Unters. 2, 9), in welchem Chlor über concentrirter Schwefelsäure sich befindet, und der einen Chlorstrom mit constanter und regulirbarer Geschwindigkeit liefert. Die Reaktion zwischen Chlor und Jod geschah in einer dünnwandigen U-förmigen Glasröhre, welche vom Wasser des Calorimeters umgeben