

Analyse II.

a. JK angewendet	Cr ₂ O ₃ gefunden	Cr ₂ O ₃ berechnet
0,3808	0,0580	0,0586
b. NaCl angewendet	AgCl gefunden	AgCl berechnet
0,2238	0,5500	0,5484.

Ich beabsichtige die Einwirkung von Kaliumbichromat auf Bromide, Chloride und Jodide anderer Metalle zu untersuchen.

Lüttich, Laboratorium der Bergschule.

92. R. Nietzki: Ueber Paramidoacetanilid und über einige neue Azokörper.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Es scheint bisher nicht gelungen zu sein, nitrirte Acetylderivate aromatischer Amine durch Reduktion in die entsprechenden Amido-derivate überzuführen.

Hobrecker¹⁾, welcher das Paranitracetanilid reducirte, erhielt Paraphenylendiamin und Essigsäure, während die Reduktion des Orthonitroparacetoluids ihn zu einer sogenannten Anhydrobase führte. Ich habe nun gefunden, dass sich das Nitracetanilid sehr leicht in das Amidoacetanilid (Monacetylparaphenylendiamin) überführen lässt, und dass es dabei nur auf die richtige Wahl des Reduktionsmittels ankommt.

Die Resultate Hobrecker's sind leicht durch den Umstand zu erklären, dass dieser Chemiker mit Zinn und Salzsäure reducirte, und dass Letztere die gebildete Acetylbase ziemlich leicht verseift.

Nimmt man dagegen die Reduktion in bekannter Weise mit Eisen und wenig Essigsäure vor, so entsteht ziemlich glatt Amidoacetanilid, welches mit heissem Wasser der Masse entzogen werden kann.

Man versetzt am besten die Masse nach vollendeter Reaktion mit so viel Sodalösung, dass sie eben alkalisch reagirt, und alles gelöste Eisen in Form von Carbonat ausgeschieden ist, und kocht dann mit Wasser aus. Aus dem filtrirten Auszug krystallisiren beim Erkalten lange, meist etwas bräunlich gefärbte Nadeln, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Beihülfe von etwas Thierkohle fast farblos erhalten lassen.

¹⁾ Diese Berichte V, 920.

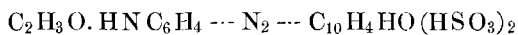
Das Paramidoacetanilid löst sich schwierig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, so dass seine heissgesättigte Lösung zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Es krystallisirt in büschelförmig gruppirten, dünnen centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 161° C. Alkohol und Aether lösen es mit grosser Leichtigkeit. Seiner Zusammensetzung entsprechend, besitzt es die Eigenschaften einer einsäurigen Base. Mit Säuren bildet es gut krystallisirte Salze, mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Platindoppelsalz, dessen Analyse die vermuthete Zusammensetzung bestätigte:

Berechnet für	Gefunden
$\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \text{HCl} \right)_2 \text{Pt Cl}_4$	
Pt 27.66	27.35 pCt.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird das Amidoacetanilid sehr leicht in Essigsäure und Paraphenyldiamin zerlegt.

In ähnlicher Weise, wie Herr Wallach¹⁾ dieses unlängst mit dem Monacetylmetyphenyldiamin ausführte, lässt sich mit Hülfe des vorliegenden Körpers eine grosse Zahl von neuen Azofarbstoffen darstellen. In der Parareihe beanspruchen jedoch einige Körper ein höheres Interesse, weil ihnen eine fast reine blaue Farbe zukommt.

Verwandelt man das Amidoacetanilid in Diazoacetanilid, und trägt dieses in eine alkalische Lösung von β -Naphtholdisulfosäure ein, so erhält man einen, in goldglänzenden Blättchen krystallisirenden scharlachrothen Farbstoff, welchem offenbar die Zusammensetzung



zukommt.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich daraus leicht die Acetylgruppe in Form von Essigsäure entfernen. Es entsteht ein bordeauxrother Farbstoff, welcher sich wieder in eine Diazo-Verbindung verwandeln lässt.

Wird diese wieder mit β -Naphtholdisulfosäure (in beiden Fällen wurde die spiritusunlösliche Modifikation angewandt) combinirt, so entsteht ein in grünschillernden Nadeln krystallisirender Körper, welcher Wolle und Seide tief indigblau färbt.

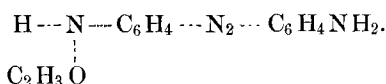
Leider steht einer technischen Verwendung dieses Farbstoffs seine grosse Lichtempfindlichkeit entgegen. Einige Stunden am direkten Sonnenlicht genügen schon, um die blaue Farbe in ein bräunliches Violett überzuführen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2825.

Versetzt man eine ziemlich neutrale Lösung von salzsaurem Diazoacetanilid mit Anilin, so scheidet sich eine hochgelb gefärbte Diazoamidoverbindung ab, die sich durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin leicht in die entsprechende Amidoazoverbindung verwandeln lässt. Der entstehende Körper wurde in Form des Chlorhydrats mit verdünnter Salzsäure von dem Anilinüberschuss getrennt, dieses in die Base verwandelt, und letztere wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das so erhaltene Acetyldiamidoazobenzol bildet hellgelbe goldglänzende Blättchen von Schmelzpunkt 212^o C.

Die Analyse bestätigte die Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	67.14	67.01 pCt.
H	5.51	6.0 »
N	22.04	22.80 »

Säuren färben den Körper, analog dem Amidoazobenzol, roth.

Das Chlorhydrat, welches beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base, mit Salzsäure, in Form silbergrauer Blättchen ausfällt, zeigt die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_4\text{HCl}$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.22	12.50 pCt.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Acetyldiamidoazobenzol in das bei 235^o schmelzende symmetrische Paradiamidoazobenzol übergeführt.

Dieser Körper ist kürzlich von Mixer¹⁾ auf anderem Wege dargestellt worden. Da mir die Originalarbeit von Mixer für den Augenblick nicht zugänglich ist, möchte ich der im Referate gegebenen Beschreibung des Körpers noch einiges hinzufügen. Das Paradiamidoazobenzol (*p*-Azoanilin von Mixer) krystallisirt aus verdünntem Alkohol in flachen, langen, goldgelben Nadeln, ist leicht in Alkohol, schwierig in Benzol und Ligroïn löslich. Es bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die zweisäurigen roth, die einsäurigen dagegen grün gefärbt sind. Man beobachtet diesen Farbenwechsel leicht, wenn man eine alkoholische Lösung der Base vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die Farbe geht alsdann allmählich durch dunkelgrün in roth über.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2927.

Das zweisäurige Chlorhydrat fällt auf Zusatz eines Salzsäureüberschusses zur alkoholischen Lösung in Form von grünschillernden, fast schwarzen Nadeln aus. Der Chlorgehalt entsprach der Formel: $C_{12}H_{12}N_4(HCl)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	24.91	24.40 pCt.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Base dunkelgrün gefärbt.

Wiesbaden. Organisches Laboratorium von Dr. C. Schmidt.