

ein, aber es hat sich eine grössere Menge von Phenylacetamid gebildet.

Die bei der ersten heftigen Reaction entweichenden Dämpfe sind ausser Wasser fast nur Benzylcyanid; sie verdichten sich in dem vorgelegten Wasser vollkommen. Das Benzylcyanid, etwa 10 pCt. der angewendeten Menge, scheidet sich als weisses Oel aus; es wird später zu verarbeitenden Portionen zugegeben.

Ein gewandter Arbeiter kann nach dem beschriebenen Verfahren in 5 Stunden leicht 1 Kilo Benzylchlorid auf Phenylelessigsäure verarbeiten und zwar mit den einfachsten Hilfsmitteln von Apparaten und Chemikalien. Bei dem oben erwähnten Versuche mit 800 g technischem Benzylchlorid wurden also 615 g reiner Säure neben 15 g Phenylacetamid erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 71.5 pCt. der aus der Gleichung berechneten Menge.

Der geringe Preis des technischen Benzylchlorids, sowie aller anderen zu diesen Arbeiten erforderlichen Materialien, der Umstand, dass alle Reactionen rasch verlaufen, dass sie in offenen Gefässen durchgeführt werden können, macht die Phenylelessigsäure nicht allein zu einem recht billigen, sondern auch sehr leicht und bequem zugänglichen Präparate.

409. W. Staedel und H. Bauer: Ueber Azoverbindungen.

[Mittheil. von W. Staedel aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer zu Demonstrationzwecken ausgeführten Bildung von Phenol aus Anilin machte ich die Beobachtung, dass wenn man in eine stark verdünnte, stark saure Lösung von Anilinsulfat, welche man in der Kälte mit Natriumnitrit versetzt hat, Wasserdampf so lange einleitet, dass eben die Verflüchtigung von Phenol beginnt, und sodann erkalten lässt, die erkaltete Lösung erfüllt ist mit kleinen, stark glänzenden Krystallblättchen von schwefelsaurem Amidoazobenzol. Diese Beobachtung gab Veranlassung zu einer Reihe von Versuchen, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

I. Darstellung von Diazoamidobenzol.

Für die Darstellung des Diazoamidobenzols sind mehrere vorzügliche Methoden bekannt, trotzdem dürfte die Mittheilung des folgenden

Verfahrens nicht überflüssig sein, weil seine Durchführung eine äusserst einfache und leichte und hierdurch immerhin von den z. B. in G. Schultz' trefflichem Werke »Die Chemie des Steinkohlentheers« S. 399 beschriebenen Verfahren vortheilhaft unterschieden ist. Denn diese sind entweder nicht so einfach oder nicht so leicht durchführbar.

50 Theile Anilin werden in 15 Theilen englischer Schwefelsäure und etwa 1500 Theilen Wasser gelöst; wenn diese Lösung eine Temperatur von 27° besitzt, wird sie unter starkem Umschütteln allmählich mit einer Lösung von 18 Theilen käuflichen Natriumnitrits vermischt. Sollte während dieser Operation die Temperatur über 30° steigen, so wird durch Eintragen von kleinen Eisstückchen gekühlt, so dass die Temperatur etwa während 15 Minuten auf 27° bleibt. Sinkt sie unter 25° oder steigt sie über 35° , so fällt das Product unrein aus; bei gut geleiteter Operation beginnt sich sofort nach dem Eintragen des Nitrits ein gelber Niederschlag auszuscheiden, der sich rasch vermehrt und nach ungefähr 30 Minuten fast vollständig sich abgesetzt hat. Derselbe wird nun auf einem Trichter gesammelt, rasch mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Er bildet das gewünschte Diazoamidobenzol; sein Gewicht beträgt 97 bis 98 pCt. der berechneten Menge. Aus dem Filtrate und Waschwasser setzt sich bei längerem Stehen noch eine kleine Menge eines braun-gelben Niederschlags ab, der unreines Diazoamidobenzol ist.

II. Darstellung von Amidoazobenzol.

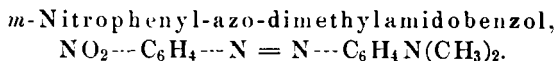
Die in der Literatur enthaltenen Angaben über die Darstellung von Amidoazobenzol, z. B. die in G. Schultz' oben citirtes Werk aufgenommenen, beziehen sich auf solche Verfahren, welche entweder in ihren Ausbeuten unbefriedigende Resultate geben oder bei ihrer Ausführung grosse Vorsicht erheischen. Höchst einfach gestaltet sich die directe Gewinnung, sowohl des freien Amidoazobenzols als auch seinen Chlorhydrates, wenn man wie folgt verfährt.

Der, wie oben beschrieben, erhaltene Niederschlag von Diazoamidobenzol wird noch feucht in der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Anilin gelöst, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa dem zehnten Theil des Gewichtes des Diazoamidobenzols an Anilinchlorhydrat vermischt und alsdann etwa eine Stunde lang auf höchstens 40° erwärmt. Nach 24stündigem Stehen der Masse bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umwandlung beendet. Man giebt nun die zur Bindung des freien Anilins erforderliche Menge Salzsäure langsam zu, wobei beträchtliche Wärmeentwicklung zu vermeiden ist, und scheidet so das Amidoazobenzol in reinem Zustande aus, oder man mischt rasch mit etwas mehr als der zur Bindung sowohl des freien Anilins als auch des berechneten Amidoazobenzols erforderlichen

Menge starker Salzsäure und lässt die heiss gewordene Flüssigkeit erkalten. Es scheidet sich das Amidoazobenzolchlorhydrat in schönen Kryställchen aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das zur Lösung verwendete Anilin lässt sich aus der Mutterlauge vollständig wieder gewinnen.

In der Folge hat sich ein Verfahren vortrefflich bewährt, welches die Reingewinnung des Diazoamidobenzols nicht erfordert. 1 Molekül salzsaures Anilin wird in etwa 5—6 Molekülen Anilin gelöst und hierauf bei einer Temperatur zwischen 30 und 40° mit einer concentrirten Lösung von etwas weniger als 1 Molekül Natriumnitrit versetzt, die Masse alsdann noch etwa 1—2 Stunden bei einer Temperatur von 40°, dann etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, hierauf mit einer zur Bindung des Amidoazobenzols und überschüssigen Anilins ausreichenden Menge starker Salzsäure versetzt. Die nicht über 70° warm gewordene Flüssigkeit scheidet beim Erkalten die nahezu theoretische Menge reinen Amidoazobenzolchlorhydrates ab.

Nach einem, dem zuletzt beschriebenen ähnlichen Verfahren wurden die folgenden Azoverbindungen hergestellt:



10 g Dimethylanilin, 11.3 g *m*-Nitroanilin und 4.5 g englische Schwefelsäure werden mit 600—700 g Wasser stark durcheinandergeschüttelt, und nachdem die Mischung auf eine Temperatur von 27° gebracht ist, langsam und unter starkem Schütteln mit einer Lösung von 7 g käuflichen Natriumnitrits in etwa 70 g Wasser versetzt. Sofort beginnt ein rothgelber Niederschlag sich abzuscheiden; nach etwa 30 Minuten ist die Reaction beendet; man filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet ihn. Sein Gewicht beträgt über 21 g. Er stellt die oben genannte Verbindung dar. In allen Lösungsmitteln ist dieselbe nicht leicht, in Alkohol recht schwer löslich; sie krystallisirt aus Alkohol in schönen, rothen, glänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 159—160°.

Das Resultat der Analyse war:

0.3325 g Substanz gaben 0.768 g Kohlensäure und 0.154 g Wasser.

Die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ verlangt	Gefunden
C 62.22	62.99 pCt.
H 5.18	5.14 »

Der Körper hat demnach die oben gegebene Formel. Bemerkenswerth ist sein Verhalten bei der Reduction. Mit Schwefelammonium spaltet er sich in *m*-Nitroanilin und *p*-Amidodimethylanilin. Zink und Säure reduciren ihn zu einem Gemisch von *m*-Phenylendiamin

und *p*-Amidodimethylanilin. Dass durch ein so schwach wirkendes Reduktionsmittel wie Schwefelammonium die zweiwerthige Stickstoffgruppe gespalten, dass überhaupt diese leichter als die Nitrogruppe reducirt wird, ist auffallend. Der Versuch wurde wie folgt ausgeführt:

Fein zerriebenes *m*-Nitrophenyl-azo-dimethylamidobenzol wurde in Alkohol suspendirt und mit der zur Reduction der Nitrogruppe erforderlichen Menge von alkoholischem Schwefelammonium vermischt, hierauf so lange erwärmt, bis die Reaction zu Ende, bezw. der Geruch nach Schwefelammonium verschwunden war; der Alkohol wurde nunmehr zum Theil eingedampft, der Rückstand alsdann mit Wasser ausgekocht. Aus der noch heissen Lösung schieden sich nadelförmige, etwas grünlich gefärbte Krystalle aus, welche bei 114° schmolzen und nach der Analyse *m*-Nitroanilin waren.

0.461 g Substanz gaben 0.888 g Kohlensäure und 0.281 g Wasser.

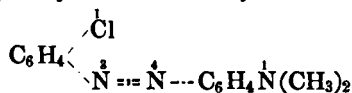
Ber. für C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	Gefunden
C 52.17	52.55 pCt.
H 4.35	6.76 »

Die Mutterlauge wurde nach Zusatz von Salzsäure eingedampft, dann mit Natronlauge übersättigt und mit Benzol ausgeschüttelt. Dieses hinterliess beim Verdunsten kleine, dunkelgefärbte, warzige Kryställchen, welche sich in Wasser leicht lösten, und deren Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid die prachtvolle Blaufärbung des Methylenblaus gab.

Trotz mehrfacher Variirung der Versuchsbedingungen gelang es uns nicht, die Azoverbindung durch Schwefelammonium ohne Sprengung der zweiwerthigen Stickstoffgruppe --N::N-- zu reduciren.

Zink und Säuren reduciren, wie erwähnt, in normaler Weise. Wir wollen nur noch mittheilen, dass wir aus der auf diese Weise erhaltenen Mischung molekularer Mengen von *m*-Phenylendiamin und *p*-Amidodimethylanilin durch Oxydation mittelst Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Chlorkalk und am besten Kaliumpermanganat einen prachtvollen, blauen Farbstoff erhielten, der Seide und Baumwolle ohne Beize fast so schön und echt färbt wie Methylenblau. Dessen nähere Untersuchung haben wir mit Rücksicht darauf, dass von anderer Seite über ähnliche Stoffe gearbeitet wird, unterlassen.

m-Chlorphenyl-azo-dimethylamidobenzol,



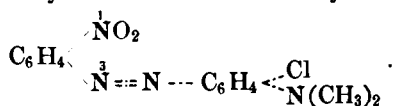
Aus *m*-Chloranilin und Dimethylanilin erhält man, ebenso verfahren wie bei der Darstellung der vorigen Verbindung, die in schönen, gelben Blättchen krystallisirende, in Alkohol ziemlich leicht lösliche, bei 98° schmelzende Azoverbindung.

Die Analyse derselben lieferte folgende Zahlen:

0.214 g Substanz gaben 0.515 g Kohlensäure und 0.103 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_3Cl$		Gefunden
C	64.77	65.63 pCt.
H	5.39	5.34 »

m-Nitrophenyl-azo-*m*-chlordimethylamidobenzol,



m-Nitroanilin und *m*-Chlordimethylanilin lassen sich nach gleichem Verfahren combiniren. Es entsteht die genannte Azoverbindung, welche aus Alkohol in rothgelben Blättchen krystallisirt, die bei 155 bis 156° schmelzen. Ihre Analyse ergab:

0.169 g Substanz gaben 0.344 g Kohlensäure und 0.079 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_4ClO_2$		Gefunden
C	55.19	55.52 pCt.
H	4.27	5.18 »

Diese Verbindung liefert bei Reduction durch Zink und Säure ein Basengemisch, welches mit Kaliumpermanganat oxydirt einen prächtigen, blauen Farbstoff giebt.

410. G. Ciamician und P. Silber: Ueber einige disubstituirte Derivate des Pyrrols und über ihre Constitution.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bis jetzt in der Pyrrolreihe keine Reaction bekannt geworden, welche gestatten würde, direct die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Alkohol-Radicale zu ersetzen, wie dies so leicht in der aromatischen Reihe und in der Thiophengruppe auszuführen ist. Vielleicht wird es möglich sein aus den am Stickstoff alkylirten Pyrrolen durch Umlagerung zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen, und sind diesbezügliche Versuche im hiesigen Laboratorium bereits im Gange. Für die Pyrrolverbindungen ist dagegen die Leichtigkeit, mit welcher sich Säurereste einführen lassen, charakteristisch, und diese Körper können sowohl direct, als auch durch Einwirkung der Wärme auf die in der Imingruppe substituirten Deri-