

stehung von Isobutylamin nachgewiesen. Ferner hat es sich ergeben, dass Camphoroxim auf gleiche Weise in eine Base übergeführt werden kann. Auch lasse ich gegenwärtig die vom Benzoïn und Benzil dirivirenden Oxime in dieser Richtung untersuchen. Ich hoffe bald über diese und ähnliche Versuche eingehend berichten zu können.

Zürich, chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

**679. F. Bender und G. Schultz: Ueber Diamidostilben und Diamidostilbendisulfosäure.**

(Eingegangen am 15. December.)

A. T. Neale<sup>1)</sup> beschrieb zwei Azotoluoldisulfosäuren, welche durch Reduction von *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure und *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure mit Zinkstaub und Kalilauge entstehen, und gab ferner an, dass nur die aus der erst genannten Nitroverbindung hervorgehende Azosulfosäure bei der Behandlung mit Zinnchlorür in eine Hydrazotoluoldisulfosäure sich verwandeln lässt.

Offenbar kommt aber der letzteren die von Neale gegebene Constitution nicht zu. In ganz analoger Weise nämlich, wie die aus Nitrobenzol-*m*-sulfosäure entstehende Azobenzoldisulfosäure sich durch Zinnchlorür nicht in eine Hydrazobenzoldisulfosäure<sup>2)</sup>, sondern sogleich in eine Benzydindisulfosäure umwandelt, wie dieses der Eine<sup>3)</sup> von uns bereits vor längerer Zeit angegeben hat, entsteht aus der *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfosäure eine Tolidindisulfosäure. Hierauf wurde schon früher durch Witt in dem Patent 29957 des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim aufmerksam gemacht. Wir haben es aber jetzt noch dadurch beweisen können, dass wir durch Destillation der sogenannten Hydrazotoluoldisulfosäure Neale's mit Kalk das aus *o*-Nitrotoluol sich bildende Tolidin erhalten konnten. Uebrigens liefert die oben erwähnte Benzydindisulfosäure nach unseren Beobachtungen unter denselben Umständen Benzidin.

Aus der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure konnte nun Neale zwar auch eine Azotoluoldisulfosäure, aber keine Hydrazotoluoldisulfosäure, resp. Tolidindisulfosäure gewinnen, sondern er erhielt bei lange andauernder

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. (1880) 203, 73.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. (1880) 202, 337, 344.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. (1881) 207, 314.

Reduktion der anfänglich gebildeten Azoverbindung schliesslich *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure.

Das von Neale angewendete Verfahren zur Gewinnung der Azotoluoldisulfosäure bestand darin, dass er eine wässrige Lösung von 50 g nitrotoluolsulfosaurem Kalium und 10 g Kalihydrat mit 50 g Zinkstaub so lange auf dem Wasserbade erwärmte, bis Wasserstoffentwicklung eintrat.

Wir haben die Angaben Neale's insofern bestätigt gefunden, als wir unter diesen Umständen auch nur die Azotoluoldisulfosäure erhalten konnten, welche sich bei energischer Reduction spaltete und *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure lieferte. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass dieser Spaltung zunächst die Bildung einer wahren Hydrazoverbindung vorgeht, denn es wird Niemandem entgehen, dass die in alkalischer Lösung durch Zinkstaub entfärbte Azotoluoldisulfosäure sich an der Luft sofort bräunt und dabei wieder in die Azoverbindung übergeht. Es entsteht demnach in der That eine Hydrazotoluoldisulfosäure, welche sich aber einerseits mit der grössten Leichtigkeit in die Azosäure zurückverwandelt, andererseits durch weitere Reduktion in Toluidinsulfosäure gespalten wird, ohne dass sie eine Tolidinsulfosäure liefert.

Bei weiteren Versuchen über die Einwirkung von Zinkstaub und Alkali auf *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure beobachteten wir nun bisweilen neben der hauptsächlich gebildeten Toluidinsulfosäure das Auftreten einer neuen, in Wasser sehr schwer löslichen Säure, deren empirische Zusammensetzung zwar der einer Hydrazotoluoldisulfosäure oder Tolidindisulfosäure sehr nahe kam, deren Verhalten aber, besonders in Bezug auf die daraus hervorgehenden Azofarbstoffe, ganz wesentliche Verschiedenheiten von der Amidosäure aus *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure aufwies. Ein genaueres Studium der Reaction zeigte auch bald, dass die Bildungsweise dieser Säure in ganz anderer Weise, als die jener oben erwähnten Tolidindisulfosäure verläuft.

Es ergab sich nämlich, dass die neue Säure nur dann in wesentlicher Menge auftritt, wenn man bei Anwendung von Zinkstaub und Kalilauge resp. Natronlauge von vornherein stark kocht und einen Ueberschuss von Aetzlauge anwendet.

Schliesslich wurde gefunden, dass die Bildung der neuen Säure in zwei Phasen verläuft. Zunächst entsteht aus der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure durch Einwirkung des Alkalis ein schwer lösliches, braunroth gefärbtes Condensationsproduct, welches durch den Zinkstaub zu der neuen Säure reducirt wird.

Bei der Darstellung verfährt man am besten in folgender Weise: 50 g *p*-nitrotoluol-*o*-sulfosaures Natron werden in kochendem Wasser gelöst und unter Kochen nach und nach mit 100 ccm Natronlauge von 33 pCt. Natronhydrat (ca. 38° B) versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich

zunächst intensiv roth, dann braun. Ehe alle Natronlauge zugegeben ist, tritt eine heftige Reaction ein, welche aber gemildert wird, sobald man den Rest der Natronlauge zufügt. Man setzt Wasser zu und trägt allmählich 50 g guten Zinkstaub ein. Die Flüssigkeit entfärbt sich beim Kochen nach einiger Zeit, wird aber an der Luft schnell wieder roth. Es muss dann so lange gekocht werden, bis die entfärbte Flüssigkeit sich nicht mehr röthet. Dieses dauert mehrere Stunden, wobei das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit zu erneuern ist. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, worauf sich die Säure als ein gelber Niederschlag abscheidet. Letzterer wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

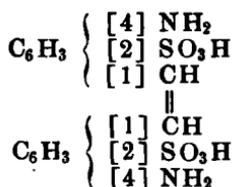
Die erhaltene neue Säure ist fast unlöslich in Wasser. Beim Zusammengiessen heisser Lösungen eines ihrer Salze mit heisser verdünnter Salzsäure scheidet sie sich in mikroskopischen, lanzettförmigen Nadeln ab. Ihre Salze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Die Analysen, welche von der freien Säure gemacht wurden, weisen darauf hin, dass dieselbe eine empirische Zusammensetzung haben muss, welche der einer Substanz von der Formel  $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6$ , d. h. der einer Tolidindisulfosäure sehr nahe kommt. Die Titirung mit Normalnatronlauge und die Analyse des mit 7 Molekülen Wasser krystallisirenden Kalksalzes führten ferner zu der Gewissheit, dass in ihr 2 Sulfogruppen, die Titirung mit Normalnatriumnitrit, dass in ihr 2 Amidogruppen vorhanden sein müssen. Hieraus ergab sich, dass die neue Säure die Diamidodisulfosäure eines Kohlenwasserstoffs sein musste, welcher eine dem Ditolyl sehr nahe kommende empirische Formel besitzt.

Um zu constatiren, welcher Kohlenwasserstoff dieser Säure zu Grunde liegt, wurde letztere zunächst in die Hydrazinverbindung übergeführt und hierauf diese durch Kochen mit Kupfersulfat in die Sulfosäure des bezüglichen Kohlenwasserstoffs umgewandelt. Durch Destillation dieser Sulfosäure mit Natronkalk wurde ein Destillat erhalten, aus welchem beim Uebertreiben mit Wasserdampf ein schneeweisser Körper überging. Derselbe krystallisirte aus Alkohol in grossen weissen, bei  $121^\circ$  schmelzenden Blättchen. Beim Auflösen in Aether und Zusatz von Brom fiel ein schwerlösliches Bromid in langen weissen Nadeln aus, welches bei  $237^\circ$  unter Gasentwicklung schmolz.

Diese Eigenschaften charakterisiren den bei der Destillation des sulfosauren Salzes erhaltenen Körper als Stilben.

Hieraus ergab sich die Zusammensetzung der neuen Säure als Diamidostilbendisulfosäure, und zwar kommt derselben folgende Constitution zu:



Die Bildung dieser Säure aus der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass zunächst eine Azo- oder wahrscheinlicher Azoxystilbendisulfosäure (das oben erwähnte braunrothe Condensationsproduct) entsteht, welches bei der Behandlung mit Zinkstaub in die Amidosulfosäure verwandelt wird.

Die Ueberführung der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure in eine Diamidostilbendisulfosäure veranlasste uns zu der Prüfung der Frage, ob sich auch das einfacher constituirte *p*-Nitrotoluol in analoger Weise verhält und etwa Diamidostilben liefert. Diese Frage ist bereits von Klinger<sup>1)</sup> dahin beantwortet worden, dass bei der Einwirkung von Natriummethylat auf *p*-Nitrotoluol ein braunrothes Condensationsproduct entsteht, welches bei der Reduction mit Zinnchlorür in eine bei 227° schmelzende Base übergeht. Diese Base hält Klinger aber nicht für Diamidostilben, sondern für Diamidobenzyltoluol. Andererseits sind die Eigenschaften, welche Strakosch<sup>2)</sup> für das Diamidostilben und zwar für das hier zu erwartende Di-*p*-amidostilben angiebt, sehr abweichend von denen, welche Klinger für seine Base mittheilt. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir einerseits diese Base, andererseits das Diamidostilben durch Reduction des Dinitrostilbens aus *p*-Nitrobenzylchlorid dargestellt und beide Verbindungen genau miteinander verglichen. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Base von Klinger thatsächlich Di-*p*-amidostilben ist.

Um das zunächst aus *p*-Nitrotoluol gebildete rothe Condensationsproduct (Azoxystilben?) darzustellen, bedienten wir uns nicht, wie Klinger, des Natriummethylats, sondern erhitzten einfach, wie bereits Perkin<sup>3)</sup> angiebt, *p*-Nitrotoluol mit Alkohol und Natronlauge.

Die Angaben, welche Klinger über die Eigenschaften der von ihm entdeckten Base macht, stimmten mit unseren Beobachtungen überein. Nur insofern fanden wir eine Abweichung, als die Acetylverbindung der Base bei 312° und nicht, wie Klinger angiebt, bei 212° schmolz. Letztere Angabe ist daher offenbar ein Druckfehler. Wir haben nun diese Base mit salpetriger Säure in die Tetrazoverbindung und dann in die Hydrazinverbindung übergeführt. Durch Kochen der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 943.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 328.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 1875.

letzteren mit Kupfersulfat erhielten wir mit Leichtigkeit Stilben, welches durch die oben erwähnten, sehr charakteristischen Eigenschaften leicht zu erkennen war. Die Base aus *p*-Nitrotoluol ist somit als Diamidostilben erkannt.

Andererseits erhielten wir durch Reduction des Dinitrostilbens aus *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zinn und Salzsäure eine Base, welche in allen Eigenschaften mit der von Klinger beschriebenen übereinstimmt.

Der Schmelzpunkt lag bei 227° und nicht, wie Strakosch angiebt, bei 170°.

Die Analysen der aus Dinitrostilben erhaltenen, bei 227° schmelzenden Base ergaben, dass letztere die Zusammensetzung des Diamidostilbens hatte. Ausserdem lieferte die Base bei der Behandlung mit Aethylnitrit Stilben. Mit Essigsäureanhydrid ging sie in die bei 312° schmelzende Acetylverbindung über.

Aus dem Obigen ergibt sich demnach, dass die Condensationen des *p*-Nitrotoluols und der *p*-Nitrotoluolsulfosäure in ganz analoger Weise verlaufen, indem nämlich hierbei Azo- resp. Azoxyverbindungen des Stilbens entstehen.

Wir haben nun bereits oben erwähnt, dass die Azofarbstoffe, welche einerseits aus der Tolidindisulfosäure (d. i. der Hydrazotoluoldisulfosäure Neale's) andererseits aus der Diamidostilbendisulfosäure erhalten werden, sehr erhebliche Unterschiede von einander zeigen. Dieses gilt insbesondere insofern, als den letzteren Farbstoffen die Eigenschaft zukommt, Baumwolle direct im Seifenbade zu färben, während dieses bei den analogen Verbindungen aus der Tolidindisulfosäure nicht der Fall ist.

Derartige Farbstoffe, für welche bereits Patentanmeldungen eingereicht sind, konnten durch Combination der Tetrazostilbendisulfosäure mit 2 Molekülen von  $\beta$ -Naphthylamin,  $\alpha$ -Naphthylamin,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol, Salicylsäure u. s. w. erhalten werden. Ganz analog der Diamidostilbendisulfosäure verhält sich aber auch das Diamidostilben in Bezug auf die aus ihm hervorgehenden Azofarbstoffe, indem die letzteren ebenfalls fähig sind, Pflanzenfasern direct im Seifenbade zu färben.

Combinirt man das Tetrazostilbenchlorid mit 2 Molekülen der aus  $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäure hervorgehenden  $\alpha$ -Naphtholmonosulfosäure, so resultirt ein blauvioletter Farbstoff. Mit 2 Molekülen der sogenannten  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure *R* wird ein blauer, mit 2 Molekülen  $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäure ein rother, mit 2 Molekülen Salicylsäure ein gelber Azofarbstoff erhalten.

Das Diamidostilben und die Diamidostilbendisulfosäure verhalten sich ferner dem Benzidin insofern analog, als die aus ihr hervorgehen-

den Tetrazoverbindungen, sowie das Tetrazodiphenyl, wie der Eine<sup>1)</sup> von uns gezeigt hat, die Eigenschaft besitzen, zunächst mit einem Molekül eines Phenols oder Amins zu Substanzen zusammenzutreten, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und daher befähigt sind, noch mit einem zweiten Molekül eines von dem zuerst angewandten gleichen oder verschiedenen Amins oder Phenols sich zu vereinigen,

Im letzteren Falle entstehen dann sogenannte gemischte Azofarbstoffe.

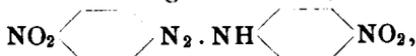
Mühlheim a. M., Chemische Fabrik von A. Leonhardt & Co. und Berlin, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, im December 1886.

### 680. R. Meldola und F. W. Streatfield: Ueber die Structur der Azo- und Diazoderivate.

(Eingegangen am 20. December.)

#### 1. Diazoamidverbindungen.

In einem Berichte, welcher kürzlich in »The Journal of the Chemical Society« (Transactions, 1886 p. 624)<sup>2)</sup> veröffentlicht wurde, haben wir bewiesen, dass das Wasserstoffatom der  $N_2$ .NH-Gruppe in den Diazoamidverbindungen leicht durch Alkylradicale ersetzt werden kann; wir beschrieben das Aethylderivat von Paradinitrodiazoamidobenzol als Typus der so bereiteten Verbindungen. In dem vorliegenden Berichte veröffentlichen wir die Resultate der Ausdehnung unserer Experimente auf andere Diazoamidverbindungen. Diese Experimente haben wir in der Hoffnung unternommen, einiges Licht auf den Mechanismus der Reaction werfen zu können, welche stattfindet, wenn diese Verbindungen mittelst Säuren zersetzt werden. Unter den in Bezug auf diese Zersetzungen in Betracht genommenen Punkten war der, welcher sich auf eine mögliche intermoleculare Verschiebung in der  $N_2$ .NH-Gruppe bezog, wenn man die Verbindungen mit Salzsäure erhitzt. Wenn man die Formel der in unserem letzten Berichte beschriebenen Verbindungen betrachtet,



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 462.

<sup>2)</sup> Seit dem Veröffentlichen dieses Berichtes hat Herr Dr. Griess die Güte gehabt, uns darauf aufmerksam zu machen, dass eine der von uns beschriebenen Verbindungen i. e. Paradinitrodiazoamidobenzol, schon vor 24 Jahren von ihm erhalten worden war. Ann. Chem. Pharm. 121, 271.