

- Heidenreich, Dr. Carl, Farbenfabriken, Elberfeld (durch  
B. Heymann und K. Demuth);  
Grünsaft, Dr. F., Techn. Hochschule, Karlsruhe (durch  
C. Engler und E. Dieckhoff);  
Kottenhahn, Dr. W., U. 3 No. 19; Mannheim (durch  
P. Jacobson und K. Auwers);  
Perdikies, Theodor, Pension Rosenberg, Haldenbachstr.,  
Zürich (durch A. Werner und A. Bischler);  
Gross, Rudolf, Techn. Hochschule, Braunschweig (durch  
R. Meyer und J. Biehringer);  
Göbel, K.,  
Lüttringhaus, A., { Univ.-Labor., Jena (durch R. Pschorr  
Jochheim, E., { und P. Duden);  
Bammann, Dr. Hans, Farbenfabriken, Elberfeld (durch  
Fr. Matz und F. Lorenzen);  
Meyer, Dr. Gustav, Bramsche bei Osnabrück (durch  
H. Reckleben und W. Schilling);  
Der Vorsitzende: Der Schriftführer:  
E. Fischer. A. Pinner.

---

## Mittheilungen.

### 91. F. Bender: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf *p*-Nitrotoluolsulfosäure.

[Mittheilung aus der chemischen Fabrik von A. Leonhardt & Co.,  
Mühlheim a. Main].

Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

In einer kürzlich <sup>1)</sup> erschienenen Arbeit theilen O. Fischer und Hepp einige Resultate mit, welche sie bei der Behandlung von *p*-Nitrotoluol oder dessen Sulfosäure mit concentrirtem Alkali bei möglichst gelinder Wärme erhalten haben.

Bei der Analogie der Versuchsbedingungen, die beim Nitrotoluol und dessen Sulfosäure angewandt wurden, muss es nun auffallend erscheinen, dass in einem Fall ein Gemisch von wenigstens drei Körpern, im anderen Fall ein einheitliches Product entstehen soll. Ich habe nun in der That feststellen können, dass das als Dinitrosostilbendisulfosaure bezeichnete Product nicht einheitlich ist, sondern

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2231.

aus einem Gemenge von wenigstens zwei Körpern besteht, von denen aber keiner das Verhalten einer Dinitrosostilbendisulfosäure zeigt; der eine muss vielmehr seinem Verhalten nach als Azoxystilbendisulfosäure bezeichnet werden, in dem zweiten scheint nach den bisherigen Beobachtungen Dinitrodibenzylidisulfosäure vorzuliegen; er ist als ein Zwischenproduct aufzufassen, da er durch Einwirkung von Alkali unter bestimmten Bedingungen in Stilbenderivate überführbar ist.

Zur Trennung beider Körper wird der nach O. Fischer und Hepp<sup>1)</sup> bei der Condensation erhaltene »gelbe krystallinische Niederschlag« nach dem Abfiltriren und Abpressen mit 7 Th. Spiritus, 9 Th. Wasser und etwas Essigsäure (um einer Reduction durch alkoholisches Natron vorzubeugen) gut ausgekocht. Dabei geht ein Theil mit gelbrother Farbe in Lösung. Man filtrirt heiss, wäscht mit etwas verdünntem Spiritus nach, presst und trocknet den ungelösten Theil (A). Aus dem Filtrat scheiden sich beim langsamen Erkalten kleine rothe, undeutlich krystallinische Körner aus — offenbar das, was O. Fischer und Hepp als »derbe, röthlich schimmernde Kryställchen« bezeichnen — welche nach 12stündigem Stehen in der Kälte filtrirt werden (B). Das schwach gelb gefärbte Filtrat von B wird hierauf durch Eindampfen vom Spiritus befreit und heiss mit so viel Chlorkaliumlösung versetzt, dass beim Erkalten eine reichliche Krystallisation erfolgt. Der auskrystallisirte Dinitrokörper kann durch Umkrystallisiren oder durch Kochen der wässrigen Lösung mit Salpetersäure oder etwas Bichromat und Schwefelsäure von etwa noch anhaftendem gelben Farbstoff befreit werden.

#### Untersuchung der Fractionen A und B.

Beide Producte lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf. Die Barytsalze sind äusserst schwer löslich. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht Diamidostilbendisulfosäure. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure, bis eine klare, wenig intensive Lösung entstanden ist (wozu mehr  $\text{CrO}_2$  erforderlich ist als O. Fischer und Hepp angeben) entsteht Dinitrostilbendisulfosäure.

Da die Elementaranalyse bei der Kleinheit der hier in Betracht kommenden Differenzen keinen sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung liefern kann, so wurde, um den Reduktionsgrad der Producte festzustellen, ein Verfahren angewendet, ähnlich dem, welches schon O. Fischer und Hepp angedeutet haben, nämlich die successive Reduction mit Eisenoxydul. Um hier richtige Resultate zu erhalten, d. h. das Oxydul möglichst in Oxyd überzuführen, ist es nöthig, bei Kochhitze und bei Gegenwart von überschüssigem Alkali zu arbeiten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 664.

Als Endpunkt kann nicht die Bildung von Diamidostilbendisulfosäure dienen, da eine so weitgehende Reduction nur unvollständig erfolgt, sondern nur die Entfärbung der Flüssigkeit unter Bildung einer sehr leicht wieder oxydablen Substanz, offenbar Hydrazostilbendisulfosäure. Selbst in diesem Stadium beobachtet man deutlich, dass der Eisenniederschlag nicht rein braun, sondern schwarzbraun gefärbt ist. Die Bestimmung muss also etwas zu hohe Werthe für den zugeführten Wasserstoff geben. Es wurde folgendermaassen operirt:

4.3 g wurden in 500 ccm Wasser und 20 ccm Natronlange von 30 pCt. in einem Literkolben, der gegen Luftzutritt (durch Stopfen und rechtwinklig gebogenes Glasrohr) geschützt war, kochend gelöst und allmählich mit einer Eisenvitriollösung versetzt, die 28 g in 300 ccm enthielt, so dass 30 ccm 1 Atom Wasserstoff entsprechen. Nach jedem Zusatz wurde ein Tropfen der Lösung in etwas concentrirte Schwefelsäure gebracht und die Farbe der Lösung beobachtet.

Das Resultat war folgendes:

	Farbe der Lösung	Lösung in Schwefelsäure	Eisenniederschlag
Ursprüngliche Substanz	rothgelb	roth	—
+ 1 H	röther	violet	braun
+ 2 H	noch röther	grünlich blau	braun
+ 3 H	schon Abnahme der Intensität	etwas röther blau	braun
+ 4 H	fast farblos	violet	schon etwas dunkler
+ 4 $\frac{1}{3}$ H	farblos	—	schwärzlich braun

Es liegt hiernach Azoxystilbendisulfosäure vor, welche auf 4.26 g 4 Atome Wasserstoff verlangt (Dinitrostilbendisulfosäure würde auf 4.42 g 6 Atome Wasserstoff erfordern).

Die Producte A und B erwiesen sich bei dieser Untersuchung als identisch.

Die Dauer einer solchen Titration betrug etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde. Es wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt, dass bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen der alkalischen Lösung der ursprünglichen Substanz letztere (der Färbung der wässrigen und schwefelsauren Lösung nach) keine Veränderung erleidet.

#### Dinitrokörper.

Eine Kaliumbestimmung ergab 15.1 pCt. Kalium; berechnet für dinitrodibenzylsulfosaures Kalium 15.4 pCt. Die Substanz wurde bis zu constantem Gewicht bei 140° getrocknet. Da sie bei directem Erhitzen lebhaft verpufft, musste sie mit Schwefelsäure angefeuchtet und langsam verbrannt werden.

Das Kaliumsalz löst sich in Wasser leicht mit wenig intensiver, gelber Farbe auf. Natronlauge fällt die wässrige Lösung sehr leicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orange. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure und mit Eisenvitriol und Ammoniak entsteht eine schwer lösliche, diazotirbare Amidosäure, welche verschieden von Diamidostilbendisulfosäure ist.

Die Umwandlung in färbende Stilbenderivate erfolgt bei mässiger Temperatur und mit concentrirter Lauge nur sehr langsam, wesentlich rascher beim Kochen mit verdünnter Lauge.

Bei der successiven Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge tritt zugleich Bildung von Stilbenfarbstoffen oder Reduction der letzteren ein. Die so erhaltenen Orangefarbstoffe liefern bei der Reduction Diamidostilbendisulfosäure.

Weitere Mittheilungen über den Gegenstand werden folgen.

## 92. Franz Feist und Hugo Arnstein: Ueber phenylirte Aethylendiamine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt von F. Feist.)

Ein Referat im letzten Hefte dieser Berichte machte uns auf eine vorläufige Mittheilung Purgotti's (in der Gazz. chim. 24, [2] 427) über die Reduction der Aminonitrile aufmerksam. Durch Behandeln des Cyanbenzylamins,  $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH_2$ , mit Zinn und Salzsäure hat Purgotti eine ölige Base erhalten, die er auf Grund der Analyse des Platinsalzes und einer Stickstoffbestimmung der Dibenzoylverbindung (N gef. 8.01, ber. 8.13) als Phenyläthylendiamin,  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2NH_2$ , anspricht.

Anschliessend an die von Feist<sup>1)</sup> ausgeführte Darstellung des Diphenyläthylendiamins durch Reduction der Benzildioxime ist der Eine von uns (Arnstein) seit längerer Zeit damit beschäftigt, die phenylirten 1,2-Diamine zu charakterisiren und namentlich zu untersuchen, welchen Einfluss die Gegenwart von Phenylgruppen auf die Condensationsfähigkeit der Diamine zu ringförmigen Complexen ausübt. Wir bedurften daher auch des Phenyläthylendiamins und haben dasselbe vor geraumer Zeit durch Reduction des Phenylglyoxims mit Natrium und Alkohol dargestellt.

Die freie Base ist eine hellgelbe, alkalisch riechende Flüssigkeit, die bei Winterkälte nicht erstarrt, bei 243 — 246° siedet und viel stärker Kohlensäure anzieht als das Diphenyläthylendiamin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 213.