

Analyse: Ber. Procente: C 77.10, H 4.41.  
 Gef. » » 76.77, » 4.29.

Unter etwas veränderten Bedingungen wirkt das Oxyd auch auf Diamine, auf Dimethylanilin und methylierte Diamine, auf Chinolin und Resorcin ein. Die Analysen der entstandenen Verbindungen lassen auf entsprechenden Verlauf der Reaction schliessen.

Da man demnach, wenn nicht in allen, so doch in mehreren dieser Verbindungen Kohlenwasserstoffe  $C_{16}H_{12}$  u. s. w. als Grundlagen anzunehmen hat, so bedarf die Sache der weiteren Aufklärung und behalte ich mir vor, darauf zurückzukommen.

### 399. Richard Möhlau und Ludwig Meyer: Ueber Bismarckbraun.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 6. October.)

Die Erwägungen, welche E. Täuber und F. Walder nach der im Ferienheft dieser Berichte unter der gleichen Ueberschrift erschienenen Mittheilung<sup>1)</sup> zum Studium der durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures *m*-Phenylendiamin entstehenden Verbindungen veranlassten, haben auch uns bei einer Untersuchung geleitet, welche wir seit einiger Zeit über die Zusammensetzung der Bestandtheile des unter den Namen Bismarckbraun, Vesuvin, Phenylbraun, Manchesterbraun bekannten Azofarbstoffes unternommen haben.

Wir gestatten uns angesichts der Publication von Täuber und Walder über die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung in Kürze zu berichten.

Um die Richtigkeit der Angabe von Caro und Griess<sup>2)</sup> zu prüfen, nach welcher das Triamidoazobenzol den Hauptbestandtheil des Gemisches von Farbkörpern bildet, welche bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures *m*-Phenylendiamin entstehen, haben wir uns zunächst mit den Eigenschaften dieser Farbbase bekannt gemacht. Zu diesem Zweck haben wir ihre Synthese in der Weise durchgeführt, dass wir Phenylnoxaminsäure diazotirten, die Diazoverbindung mit *m*-Phenylendiamin kuppelten und den dabei gebildeten Azokörper mit verdünnter Schwefelsäure verseiften.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2111.

<sup>2)</sup> Z. 1897, 278.

Phenylenoxaminsäure-azo-*m*-phenylendiamin,  
 $\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 10 g (1 Mol.) Phenylenoxaminsäure mit 2.2 g (1 Mol.) Aetznatron und 4 g (1 Mol.) Natriumnitrit von 96 pCt. in 200 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde unter Rühren mit einer gekühlten Mischung von 40 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 150 g Wasser vereinigt.

Nach 15 Minuten wurde die klare Lösung der Diazosäure mit einer Lösung von 6 g *m*-Phenylendiamin (1 Mol.) in 60 g Wasser gemischt. Auf Zusatz von Natriumacetat schied sich der gebildete Farbstoff in rothen Flocken ab. Zur Reinigung wurde er in verdünntem Ammoniak gelöst und die heisse klare Lösung mit heisser verdünnter Essigsäure übersättigt. Beim langsamen Erkalten schieden sich concentrisch gruppirte prismatische Krystalle aus. Dieselben wurden nach dem Waschen getrocknet und mit absolutem Alkohol extrahirt, welcher einen noch nicht näher untersuchten farbigen Belegkörper entfernte. Die Verbindung zersetzt sich bei 189°, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$ .

Procente: C 56.19, H 4.35.

Gef. » » 56.29, » 4.55.

Sie ist unlöslich in heissem Wasser und den meisten organischen Solventien. Mit Ammoniak und Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze.

Das unlösliche, in scharlachrothen Prismen krystallisirende Silbersalz wird durch Fällen der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat gewonnen. Lufttrocken enthält es 3 Mol. Krystallwasser, welche im Exsiccator entweichen, wobei der Körper eine dunkelbraune Farbe annimmt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_3\text{Ag} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: Ag 23.48.

Gef. » » 23.44, 23.50, 23.56.

Triamidoazobenzol.

Zur Verseifung der Phenylenoxaminsäureazoverbindung wurden 10 g derselben mit 200 g Wasser und 15 g conc. Schwefelsäure während 7 Stunden auf dem Sandbade am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde mit 400 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) versetzt, zum Kochen erhitzt, wodurch das als Sulfat ausgeschiedene Triamidoazobenzol in Lösung ging, und letztere nach dem Erkalten von einem geringen Rückstand abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit verd. Natronlauge übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung die Farbbase durch conc. Salzsäure entzogen. Die salzsaure Lösung wurde eingedampft, bis eine

Probe auf Zugabe conc. Salzsäure beim Abkühlen Krystalle abschied. Dann wurde sie mit etwa 80 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) versetzt und der Krystallisation überlassen.

Das so gewonnene, mit verdünnter Salzsäure gewaschene, in dunkelrothen warzenförmigen Krystallen krystallisierende salzsaure Salz wurde im Exsiccator getrocknet. Es enthält entsprechend der Angabe von Caro und Griess auf 1 Mol. Base 2 Mol. Salzsäure, nach unserer Beobachtung jedoch ausserdem noch 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}N_5 \cdot 2HCl + H_2O$ .

Procente: Cl 22.33.

Gef. » » 22.31, 22.34.

Es löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe, auf Zusatz von concentrirter Salzsäure wird die Lösung blänlichroth. Ungebeizte Baumwolle färbt es nicht an.

Das freie Triamidoazobenzol fällt auf Zusatz von Ammoniak zur kalten wässrigen Lösung des Salzes als ein erstarrendes dunkles Harz aus.

In Form gut entwickelter lanzenförmiger, orangerother, glänzender Krystalle erhält man es beim allmählichen Erkalten einer concentrirten, siedendheissen, wässrigen Lösung. Es schmilzt bei  $143.5^{\circ}$  (nach Täuber und Walder bei circa  $144^{\circ}$ , nach Caro und Griess bei  $137^{\circ}$ ).

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}N_5$ .

Procente: C 63.44, H 5.73, N 30.83.

Gef. » » 63.64, » 5.79, » 30.99.

In kaltem Wasser ist es wenig, in kochendem ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Die Triacetylverbindung wurde durch viertelstündiges Kochen von 1 g Base und 1 g wasserfreiem Natriumacetat in 20 g Essigsäureanhydrid erhalten. Aus der Lösung in siedendem Eisessig wurde sie durch kochendes Wasser in krystallinischer Form abgeschieden. Zur Reinigung wurde sie aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, in welchem sie schwer löslich ist. Sie bildet feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $264^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{19}N_5O_3$ .

Procente: C 61.19, H 5.38.

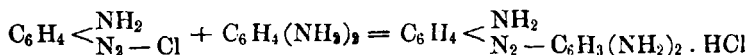
Gef. » » 60.76, » 5.68.

Zur Untersuchung der bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures *m*-Phenylendiamin sich abspielenden Vorgänge übergehend, haben wir Beobachtungen gemacht, welche diejenigen von Täuber und Walder im Grossen und Ganzen bestätigen. Wie man die Mengen- und Concentrations-Verhältnisse auch wählen mag, stets ent-

steht, und zwar meist unter Stickstoffentwicklung, ein Gemisch von Farbstoffbasen.

Wir haben uns bemüht, die Bedingungen festzustellen, welche die Bildung von Triamidoazobenzol begünstigen. Es ist uns im Gegensatz zu Caro und Griess bisher nicht gelungen, dieselben derartig zu wählen, dass die genannte Farbstoffbase als Hauptproduct resultirt.

Die relativ beste Ausbeute an Triamidoazobenzol erhielten wir, als wir die durch die Gleichung



wiedergegebene Umsetzung in der Weise zu verwirklichen suchten, dass wir 2 Mol. salzsaures *m*-Phenylendiamin mit 1 Mol. Natriumnitrit in Gegenwart von 3 Mol. Natriumacetat in Wechselwirkung brachten. Das Auftreten von Stickstoff war dabei nicht zu beobachten.

Die Untersuchung von 5 Handelsproducten verschiedener Herkunft, welche uns von den betreffenden Farbenfabriken als aus *m*-Phenylendiamin bereitet in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurden, ergab, dass in allen ein Körper von den Eigenschaften des Triamidoazobenzols enthalten ist, dessen Menge gegenüber derjenigen des Begleitkörpers jedoch sehr zurücktritt.

Mit der Aufklärung des letzteren sind wir noch beschäftigt und beabsichtigen gleich Täuber und Walder die Erkenntniss der Constitution der darin enthaltenen Farbbasen auf synthetischem Wege zu erlangen, falls nicht Gattermann und Küchle<sup>1)</sup> dies Ziel inzwischen schon erreicht haben.

#### 400. Louis Henry: Zur Kenntniss der nitrirten Alkohole.

(Eingegangen am 1. October.)

Im Jahre 1895 habe ich eine einfache Methode zur synthetischen Darstellung nitrirter Alkohole beschrieben, welche auf der Condensation von Aldehyden der Fettreihe mit nitrirten Paraffinen der Formeln beruht:  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{NO}_2$ ,  $\text{HC} \cdot \text{NO}_2$ .

Seit dieser Zeit habe ich mich fortgesetzt mit diesem Thema beschäftigt, wie die verschiedenen Mittheilungen in den »Berichten der

<sup>1)</sup> Bolley's Technologie 53 (Bd. V, 6), 1213.