

Ferner wird auch der früher<sup>1)</sup> von mir beobachtete Uebergang derselben Substanz zum Isodiphenyloxäthylamin klar. Als Rest der Amidosäure muss sich in diesem Falle die folgende Säure:  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot COOH$  vorfinden, deren Vertreter in der Fettreihe:  $CH_2(OH) \cdot CO \cdot COOH$  durch W. Will<sup>2)</sup> bekannt geworden ist.

Die oben angenommenen Zwischenproducte von den Amidosäuren zur Base dürften sich wohl schwerlich aus dem Reactions-gemisch isoliren lassen, dagegen soll versucht werden, durch Einwirkung von Benzylamin auf  $\alpha$ -Ketonsäuren, sei es die ersten Producte zu fassen, oder aber neue Belege für die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansicht zu erhalten.

Die Untersuchung wird nach verschiedener Richtung fortgesetzt.  
Strassburg i E., November 1897.

### 511. Ernst Täuber und Franz Walder: Ueber Bismarckbraun. II.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. December 1897.)

Nach Veröffentlichung unserer jüngst gemachten Mittheilung über Bismarckbraun<sup>3)</sup> erhielten wir Kenntniss von einer Untersuchung von H. KÜCHLE über den gleichen Gegenstand, die in Heidelberg auf Veranlassung von L. GATTERMANN ausgeführt und ebendort im Jahre 1895 als Doctor-Dissertation erschienen war.

In dieser Abhandlung ist zunächst die synthetische Darstellung reinen Triamidoazobenzols auf demselben Wege beschrieben, den auch wir eingeschlagen haben, ferner gelangt KÜCHLE, ebenso wie wir, zu der Ansicht, dass das Triamidoazobenzol nur ein untergeordneter Bestandtheil der verschiedenen Handelsmarken von Bismarckbraun sei, eine Ansicht, die kürzlich auch von R. MÖHLAU und L. MEYER<sup>4)</sup> ausgesprochen wurde, und endlich betrachtet KÜCHLE als wesentlichsten Bestandtheil des Bismarckbrauns einen Farbstoff, den er auf Grund einer nicht sehr überzeugenden Beweisführung als Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin anspricht. KÜCHLE hat nämlich einerseits die vom Triamidoazobenzol durch Auskochen mit Wasser befreite Bismarckbraunbase in heissem Alkohol gelöst, die Lösung fractionirt mit Salzsäuregas gefällt und dabei ein salzsaures Salz erhalten, welches als wesentlich einheitlich betrachtet, aber nicht in analysenreine Form

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1866.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 401.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2111 ff.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 2203 ff.

gebracht wurde; andererseits hat er durch Kuppelung von *m*-Bisdiazobenzolchlorid mit salzsaurem *m*-Phenylendiamin in wässriger Lösung einen Farbstoff dargestellt, der gleichfalls weder in der Form eines Salzes, noch in der Form der Base analysenrein gewonnen wurde, und den er auf Grund seiner Synthese als salzsaures *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin anspricht. Beide Farbstoffe werden, wegen ihres übereinstimmenden Aussehens und Verhaltens gegenüber der ungebeizten Baumwolle, für identisch erklärt.

An diesem Beweise ist zunächst anzusetzen, dass beide verglichenen Producte nicht analysirt worden sind, ferner, dass die Synthese des zweiten Farbstoffs nicht unbedingt dazu berechtigt, denselben als *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin anzusehen; denn bei der Kuppelung in salzsaurer Lösung ist die Wanderung einer Diazogruppe durchaus nicht völlig ausgeschlossen. Endlich scheint es uns nicht gerechtfertigt, die Identität zweier Farbstoffe allein aus ihrem Aussehen und ihrem gleichartigen Verhalten der Baumwollfaser gegenüber zu folgern.

Wir haben daher, nachdem wir, ohne Kenntniss der Kückleschen Arbeit, aus dem Bismarckbraun die Base eines Disazofarbstoffs in krystallisirter, analysenreiner Form dargestellt und auch festgestellt hatten, dass dieser Disazofarbstoff den Hauptbestandtheil des rohen Bismarckbrauns bilde, kein Bedenken getragen, unsere Untersuchung in der früher bezeichneten Richtung fortzusetzen, und sind heute in der Lage, den Beweis dafür zu erbringen, dass der fragliche Farbstoff in der That *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin ist. Der Beweis wurde dadurch geführt, dass das beiderseitig diazotirte *m*-Phenylendiamin mit *m*-Phenylendiaminbase bei Gegenwart eines Ueberschusses von Soda gekuppelt und aus dem Product die früher aus Bismarckbraunbase durch Extraction mit Benzol gewonnene Farbbase in reiner, krystallisirter Form isolirt wurde.

Bei dieser Synthese war der Wanderung einer Diazogruppe von vornherein vorgebeugt, weil die Kuppelung in alkalischer Lösung vorgenommen wurde. Hier konnte nur entweder, erstens, eine vollkommene oder theilweise Zerstörung der Diazoverbindung eintreten, wobei entweder gar kein Farbstoff oder sauerstoffhaltige Producte entstanden wären, oder zweitens, es konnten Diazoamidverbindungen entstehen, oder endlich es konnte das *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin gebildet werden.

Dagegen war die Bildung eines Isomeren des *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamins vollkommen ausgeschlossen.

Der Versuch ergab, dass die Reaction der Hauptsache nach unter Bildung des in dem Bismarckbraun aufgefundenen, sauerstofffreien Disazofarbstoffs verläuft, wodurch der sichere Beweis seiner Constitution erbracht ist. Neben dieser Hauptreaction scheinen in

untergeordnetem Maasse auch die anderen angedeuteten Reactionen stattzufinden.

Wir wollen nicht unterlassen hinzuzufügen, dass uns die Kuppelung des Bisdiazobenzolchlorids mit salzsaurem *m*-Phenylendiamin einen Farbstoff lieferte, aus dem gleichfalls in guter Ausbeute (60—70 pCt.) reines Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin erhalten wurde.

#### Synthese des Phenylen-*m*-Disazo-*m*-Phenylendiamins.

80 cm rauchender Salzsäure wurden mit etwa der 5-fachen Gewichtsmenge Eis verdünnt, mit einer Kältemischung stark abgekühlt und mit einer Lösung von 15 g Natriumnitrit in kaltem Wasser versetzt, sodass eine stark salzsaure Lösung von salpetriger Säure erhalten wurde. In diese Lösung wurde sodann eine kalte Lösung von 9 g salzsaurem *m*-Phenylendiamin, die noch mit 10 cm starker Salzsäure versetzt war, unter Umrühren rasch eingegossen. Dadurch wurde eine hellgelbe Lösung von *m*-Bisdiazobenzolchlorid erhalten, die, wie der Geruch erkennen liess, noch eine reichliche Menge von unverbrauchter salpetriger Säure enthielt. Diese Flüssigkeit wurde nach 5 Minuten in eine mit Eis gut gekühlte Auflösung von 11 g *m*-Phenylendiaminbase und 200 g krystallisirter Soda in ca. 3 L Wasser unter gutem Umrühren portionenweise eingetragen, und zwar wurde mit erneutem Zusatz stets so lange gewartet, bis der reichlich auftretende Schaum, der, seiner Menge nach zu urtheilen, nicht nur aus Kohlensäure bestehen, sondern wohl auch Stickstoff enthalten mochte, wieder verschwunden war, damit jedes Mal eine sofortige Durchmischung der beiden Flüssigkeiten stattfinden konnte.

Es wurde hierbei ein kaffeebrauner Niederschlag erhalten, der abfiltrirt, gewaschen und dann, zur Zerstörung etwa darin enthaltener Diazoamidoverbindung, mit schwacher Sodalösung  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht wurde. Die hierbei stattfindende, deutliche, wenn auch schwache und bald verschwindende Schaumbildung liess erkennen, dass in der That eine gewisse Menge Diazoamidoverbindung vorhanden war. Der harzig zusammengeballte Niederschlag wurde dann abfiltrirt, gewaschen, mit sehr verdünnter, warmer Salzsäure fast ohne Rückstand in Lösung gebracht, und die kalt filtrirte Lösung mit Ammoniak übersättigt. Die isolirte rostgelbe Farbstoffbase wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und sodann erschöpfend mit Benzol extrahirt. Ihr Gewicht betrug annähernd 10 g. Sie löste sich zum bei weitem grössten Theil in Benzol. Die Benzollösung ergab beim Erkalten die früher aus Vesuvinbase erhaltenen, bräunlichgelben Krystalle vom Schmp.  $118^{\circ}$ , welche beim Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Phenol und Benzol in die dunklere, bei  $136^{\circ}$  schmelzende, Krystallphenol enthaltende Form übergangen.

Analyse der bei 118° schmelzenden Substanz:

Ber. für  $(C_{18}H_{18}N_8)_3 + (C_6H_6)_2$ .

Procente: C 66.33, H 5.53.

Gef. » » 66.10, » 5.75.

Es ist somit festgestellt, dass der Hauptbestandtheil des Bismarckbrauns Phenylen-*m*-Disazo-*m*-Phenylendiamin ist, dass ferner gewisse, geringe Mengen Triamidoazobenzol darin vorkommen und dass endlich noch eine oder mehrere in Benzol unlösliche Basen darin enthalten sind.

Die Untersuchung dieses benzolunlöslichen Theils, welcher, in Anbetracht der bei der Bildung des Farbstoffs gewöhnlich auftretenden Stickstoffentwicklung, sauerstoffhaltig sein dürfte, haben wir in Angriff genommen.

Mit der Darstellung der in der ersten Mittheilung aufgeführten Isomeren des Phenylen-*m*-Disazo-*m*-Phenylendiamins ist Hr. C. Eiermann beschäftigt.

## 512. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Ueberuransäure und ihre Salze.

(Eingegangen am 29. November.)

Ueberuransäure und ihre Salze sind von Fairley<sup>1)</sup> dargestellt und untersucht worden. Auf Grund seiner Untersuchungen glaubt Fairley, dass für Ueberuransäure zwei Formeln möglich sind:  $UO_4$  und  $(UO_3)_2UO_6$ ; für ihre Salze empfiehlt er auch folgende Formeln: 1.  $(R_2O)_2UO_4$  und  $R_2O_2(UO_4)_2$  oder 2.  $(R_2O)_2UO_6$ ,  $R_2O \cdot UO_3 \cdot UO_6$ . Mendelejeff<sup>2)</sup> giebt den ersteren Formeln den Vorzug. In dieser Notiz wollen wir einige Thatsachen mittheilen, die nach unserer Meinung die Auffassung Mendelejeff's unterstützen, dass Ueberuransalze eigentlich die Verbindungen der Peroxyde der Metalle mit  $UO_4$  vorstellen.

Um die Frage über die Constitution der Ueberuransalze zu entscheiden, stellten wir die von Fairley dargestellten Salze und einige andere dar: Lithiumsalz, zwei Baryumsalze, Calciumsalz u. s. w.

Dem thatsächlichen Material wollen wir gleich die Gründe vorschicken, die uns für die erwähnte Auffassung Mendelejeff's zu sprechen scheinen.

Wenn wir Mendelejeff's Formeln als richtig annehmen, so ist es erstens wahrscheinlich, dass es gelingen wird, die Ueberuransalze in Peroxyde der Metalle und freies  $UO_4$  zu spalten durch Einwirkung

<sup>1)</sup> Fairley, Journ. of The Chem. Soc. 1877, I, 125.

<sup>2)</sup> Grundlagen der Chemie, 6. russ. Aufl., S. 629.