

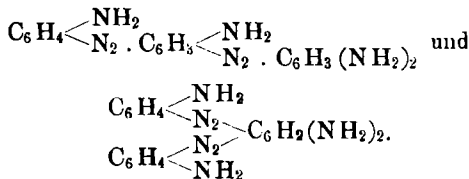
31. K. Eiermann: Ueber Disazoverbindungen aus
m-Phenylendiamin.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

Das Bismarckbraun, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *m*-Phenylendiamin dargestellt wird, enthält nach den Untersuchungen von Ernst Täuber und Franz Walder¹⁾ als einen wesentlichen Bestandtheil das *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin. Durch eine rationelle Synthese dieser Base, welche aus dem Bismarckbraun in reinem Zustande isolirt worden war, ist der Beweis für ihre Constitution erbracht worden.

Bevor indessen diese Synthese gelungen war, mussten für die in dem Bismarckbraun enthaltene Base noch zwei andere Constitutionsformeln in Betracht gezogen werden, nämlich:



Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Ernst Täuber die Darstellung dieser Verbindungen in Angriff genommen und berichte im Folgenden über die erhaltenen Resultate. Dieselben liefern eine willkommene Bestätigung der Versuchsergebnisse von Täuber und Walder, da die von mir hergestellten Disazoverbindungen sich verschieden erwiesen von der aus dem Bismarckbraun isolirten Base.

Synthese des *m*-Amidophenylazo-[*m*-Amidophenylazo-*m*-Phenylendiamins].

Monacetyl-*m*-Phenylendiamin wurde in bekannter Weise diazotirt unter Anwendung von möglichst genau 2 Molekülen Salzsäure. Die Diazolösung wurde mit der wässrigen Lösung der molekularen Menge Monacetyl-*m*-Phenylendiaminbase vereinigt, wobei sich sofort der Azofarbstoff in Form eines rothbraunen Niederschlages abschied. Derselbe wurde abfiltrirt, durch Anrühren mit verdünntem Ammoniak in Base verwandelt, und diese durch wiederholtes Lösen in einem Gemenge von Phenol und Alkohol und nachheriges Ausfällen mit Petroläther gereinigt. Sie wurde in krystallinischen, goldgelben Flocken erhalten, die in Benzol, Toluol, Aether und Petroläther un-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2111 ff., sowie 30, 2899 ff.

löslich, in Alkohol und Phenol löslich sind und bei 229—230° schmelzen, nachdem sie vorher zu sintern begonnen haben.

$C_{16}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 61.74, H 5.47.
Gef. » 61.78, » 5.72.

Zur sicheren Identificirung der Verbindung mit Diacetyltriamidoazobenzol wurde eine kleine Menge derselben mit verdünnter Salzsäure verseift und dabei das Triamidoazobenzol mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten.

Das auf oben beschriebene Weise dargestellte Diacetyltriamidoazobenzol wurde von Neuem einer Diazotirung unterworfen, wobei sich sehr gute Kühlung und rasches Arbeiten erforderlich erwiesen, da die Diazoverbindung leicht zersetzlich ist. Die hierdurch erhaltene braune Flüssigkeit wurde in eine kalt gehaltene Lösung von der für 1 Molekül berechneten Menge *m*-Phenylendiaminbase und überschüssiger Soda eingetragen. Alsbald schied sich der Disazokörper in Form eines kaffeebraunen Niederschlages aus. Derselbe wurde in Essigsäure gelöst und aus dieser Lösung mit Ammoniak wieder ausgefällt.

Um nun die beiden in der Verbindung noch enthaltenen Acetylgruppen abzuspalten, wurde Erstere ca. 5 Stunden mit 2-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei intensiv roth. Nach dem Erkalten wurde der Disazokörper ausgesalzen und durch Ausfällen aus seiner Lösung mittelst Ammoniak die Base desselben gewonnen.

Das scharf getrocknete Rohproduct wurde sodann mit Benzol erschöpfend extrahirt. Beim Erkalten der Benzollösung schieden sich schöne, rothe, glänzende Krystalle aus, die im Vacuum getrocknet wurden.

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Substanz von 108° an bereits dunkler, schmilzt aber erst bei ca. 134°. Bei rascher Erhitzung bläht sie sich stark auf, was bei langsamerer Erwärmung nicht der Fall ist. Schon dieser Umstand deutete auf den Gehalt dieses Disazokörpers an Krystallbenzol hin, welcher durch die Analyse auch thatsächlich nachgewiesen wurde.

Aus einem Gemisch von Phenol und Benzol umkrystallisirt, zeigt der Körper denselben Schmelzpunkt und die gleiche Zusammensetzung, wie nach dem Umkrystallisiren aus Benzol allein, hatte also kein Krystall-Phenol aufgenommen.

$(C_{18}H_{18}N_2)_3 + (C_6H_6)_2$. Ber. C 66.33, H 5.53, N 28.14.
Gef. » 66.13, » 5.81, » 27.93.

Die Bildungsweise dieser Verbindung ist beweisend für die angenommene Constitution; ihre Verschiedenheit von der im Bismarckbraun enthaltenen Disazoverbindung ergibt sich aus ihrem Aussehen,

ihrem Schmelzpunkt sowie der Thatsache, dass sie aus einem Gemenge von Benzol und Phenol nicht phenol-, sondern lediglich benzolhaltig krystallisirt.

Synthese des [Di-*m*-Amidophenylazo]-*m*-Phenylendiamins.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die für 2 Moleküle berechnete Menge diazotirten Monacetyl-*m*-Phenylendiamins in die Lösung der 1 Molekül entsprechenden Menge *m*-Phenylendiaminbase, welche mit viel Soda versetzt war, unter ständigem Umrühren eingetragen. Es wurde hierbei ein brauner Körper erhalten, der abfiltrirt, ausgewaschen und zur Abspaltung der Acetyl-Gruppen, welche er enthielt, mit 2-procentiger Salzsäure ca. 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurde. Die Farbstoffbase wurde hiernach mit Ammoniak ausgefällt und nach vollständigem Trocknen im Vacuum mit Benzol extrahirt.

Der erste Extract enthielt nicht unbeträchtliche Mengen des in Benzol relativ leicht löslichen Triamidoazobenzols, während der schwerer lösliche Rückstand bei weiterer Extraction den erwarteten Disazokörper lieferte.

Das Resultat der Analyse der aus dem ersten Extract in rothen Blättchen abgeschiedenen, wiederholt in heissem Wasser gelösten Krystalle war folgendes:

$C_{12}H_{13}N_5$. Ber. C 63.43, H 5.73.
Gef. » 63.80, » 6.00.

Die Analyse sowohl, wie die Schmelzpunktsbestimmung liessen also auf die Identität dieses Körpers mit Triamidoazobenzol ohne Bedenken schliessen.

Nachdem der Disazokörper aus Benzol allein nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, wurde derselbe dadurch in deutlichen, röthlich-gelben Krystallen erhalten, dass zur heissen Benzollösung gerade soviel Petroläther gefügt wurde, dass die hierbei entstandene Trübung noch vollständig verschwand. Nach längerer Zeit schieden sich dann die erwähnten Krystalle aus.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_6$ stimmen.

$C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_6$. Ber. C 67.92, H 5.66, N 26.41.
Gef. » 67.65, » 5.95, » 26.19.

Aus einem Gemenge von Benzol und Phenol wurden auch hier wieder nur die benzolhaltigen Krystalle erhalten.

Beim Erhitzen im Capillarrohre begann die Substanz bei 60° bereits zu sintern und sich dunkler zu färben, um bei 116—118° vollständig zusammenzuschmelzen.

Bei der Krystallbenzolbestimmung machte es sich unbequem bemerkbar, dass die Substanz unterhalb 50° keine Gewichtsabnahme

erlitt, während sie oberhalb 60°, wie oben angedeutet, bereits zusammensinterte. Nichtsdestoweniger ergab die bei 65° ausgeführte Bestimmung des Gehaltes an Krystallbenzol ein für die angegebene Formel annähernd stimmendes Resultat.

$C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_6$. Ber. (C_6H_6) 18.39. Gef. (C_6H_6) 17.84.

Der Gehalt an Krystallbenzol ebenso wie die Eigenschaft, auch aus einem Gemenge von Benzol und Phenol nur in benzolhaltiger Form zu krystallisiren, beweisen, dass auch hier eine von der im Bismarckbraun enthaltenen Disazoverbindung verschiedene Substanz vorliegt.

Die Constitution der Verbindung ergibt sich unzweideutig aus der Synthese derselben.

Somit ist mit der vorliegenden Untersuchung dem von Täubler und Walder geführten directen Beweise für die Constitution jener im Bismarckbraun enthaltenen Disazoverbindungen ein indirecter hinzugefügt.

32. Wilhelm Traube: Ueber die Anlagerung des Cyans an Natrium-Malonsäureester.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Eine alkoholische Lösung von Natrium-Malonsäureester absorbt Cyangas unter starker Erwärmung. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv roth, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines dunkelrothen, krystallinischen Niederschlages. Man unterbricht das Einleiten des Gases, wenn auf zwei Moleküle Malonsäureester etwa ein Molekül Cyan von der Lösung aufgenommen ist.

Die Abscheidung des Niederschlages dauert auch nach dem Abstellen des Gasstromes fort und ist bei gewöhnlicher Temperatur erst nach etwa 24 Stunden beendet; durch Erwärmen wird sie sehr beschleunigt.

Die Menge des gebildeten Productes beträgt etwa 80 pCt. vom Gewichte des angewendeten Malonsäureesters.

In dem rothen Körper liegt eine durch Anlagerung zweier Moleküle Natrium-Malonsäureester an ein Molekül Cyan gebildete Verbindung vor. Die Analysen des Niederschlages geben hierfür zwar keine völlig stimmenden Zahlen, da in demselben stets geringe Mengen Cyannatrium enthalten sind und er andererseits sich ohne Zersetzung nicht umkrystallisiren lässt. Aus den bei den Analysen der später