

sungen von 0.3- bis 0.5-normal auch die complexesten Hydrate enthalten. Dies entsprach durchaus unserer Erwartung, denn in verdünnten Lösungen können Hydrate von irgend wie erheblicher Grösse des Complexes nicht existiren. Dies wird schon durch die Thatsache als zutreffend erwiesen, dass die Bestimmung des Dissociationsgrades nach der Gefrierpunkts- und der Leitfähigkeits-Methode hier zu identischen Resultaten führt.

Wir haben sodann die Zusammensetzung der von einer bestimmten Substanz in verschiedenen Concentrationen gebildeten Hydrate berechnet und aus den Resultaten eine Curve construirt. Als die eine Ordinate wurde hierbei das gebundene Wasser und als die andere die Concentration der Lösung benutzt. Zu unserer Freude gab jede so behandelte Substanz eine völlig eben ausgestaltete Curve, obwohl jeder Punkt dieser Curve vier experimentell ermittelte Werthe enthielt.

Alle diese Thatsachen werden sich aus unserer ausführlichen, demnächst im Amer. chem. Journal zu veröffentlichenden Abhandlung zweifellos mit vollster Deutlichkeit und Sicherheit ergeben.

Nachschrift. Wir haben inzwischen ähnliche Resultate auch bei einigen Nichtelektrolyten gefunden, und werden hierüber ebenfalls bald berichten.

Chem. Laboratorium der Johns Hopkins-Universität.  
Baltimore, Januar 1904.

235. Frédéric Reverdin und August Dresel:  
Dinitrophenyläther des 3-Chlor-4-amino-phenols und des  
4-Amino-phenols.

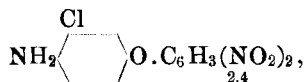
(Eingegangen am 23. März 1904.)

Wir haben beobachtet, dass, wenn man Chlordinitrobenzol,  $C_6H_5(Cl)(NO_2)(NO_2)[1.2.4]$ , auf Chloraminophenol,  $C_6H_5(OH)(Cl)(NH_2)[1.3.4]$ , einwirken lässt, sich je nach den Bedingungen, unter welchen die Reaction ausgeführt wird, als Hauptproduct der entsprechende Dinitrophenyläther bildet, oder aber das Chloroxydinitrodiphenylamin vom Schmp.  $189^{\circ}$ , welches der Eine von uns und Crépieux<sup>1)</sup> bereits beschrieben haben.

Wir haben besonders den fraglichen Aether studirt, um die Azofarbstoffe, zu deren Darstellung er dienen könnte, zu prüfen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 3267 [1903].

Der Dinitrophenyläther des *m*-Chlor-*p*-amino-phenols,



wird erhalten, indem man das Chlordinitrobenzol auf Chloraminophenol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines Ueberschusses von Natriumacetat einwirken lässt.

Man kocht während mehrerer Stunden eine Lösung von 20 g Chlordinitrobenzol, 15 g Chloraminophenol, 30 g Natriumacetat in 400 cem Alkohol und filtrirt. Nach dem Erkalten setzen sich braungelbe Krystalle ab, welche nach der Reinigung lange, braungelbe Nadeln vom Schmp. 137° darstellen.

0.1824 g Sbst.: 0.0838 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$ . Ber. Cl 11.47. Gef. Cl 11.37.

Dieser Körper ist in der Kälte leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, in der Hitze in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Ligroin wie auch in Sodalösung.

Man kann aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation eine geringe Menge von Chloroxydinitrodiphenylamin ausziehen, welches sich bei dieser Reaction zu gleicher Zeit bildet.

Wenn man, anstatt wie soeben gesagt, einfach die alkoholische Lösung von Chlordinitrobenzol und Chloraminophenol ohne Hinzufügung von Natriumacetat erhitzt, erhält man nicht mehr den Aether, wohl aber das Chloroxydinitrodiphenylamin. Letzteres bildet sich noch zu gleicher Zeit mit harzigen Producten, wenn man die beiden Körper in Gegenwart von Natriumacetat im Oelbade gegen 150° erhitzt.

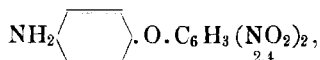
Wenn man mit dem Chloraminophenol,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})(\text{NH}_2)$  [1.2.4], arbeitet, erhält man immer, welcher Art auch das angewandte Verfahren sei, als Hauptproduct das bekannte Chloroxydinitrophenylamin<sup>1)</sup> vom Schmp. 183°. Die Stellung des Chlors in der unmittelbaren Nachbarschaft der Amido- oder der Hydroxyl-Gruppe giebt also der Reaction verschiedene Richtungen.

Indem wir versuchten, den Dinitrophenyläther des *m*-Chlor-*p*-aminophenols in essigsaurer Lösung mittels Natriumchlorat und Chlorwasserstoffsäure zu chloriren, constatirten wir eine Spaltung des Moleküls, und als Reactionsproduct erhielten wir das Trichlorchinon vom Schmp. 165°.

Der fragliche Aether lässt sich leicht diazotiren, wenn man ihn in concentrirter Schwefelsäure löst und zu dem durch Hinzufügung von Eis zur schwefelsauren Lösung erhaltenen Gemisch das Nitrit hinzuzufliessen lässt. Der leicht lösliche Diazokörper hat uns durch

<sup>1)</sup> D. R.-P. 128725 vom 26. Mai 1900; diese Berichte 36, 3266 [1903].

Copulation mit verschiedenen gebräuchlichen Derivaten, wie  $\beta$ -Naphthol, Sulfonaphthol-1.4, R-Säure, Chromotropsäure etc., etc., Farbstoffe geliefert, welche, obgleich von lebhafter Nuance, sich nicht genügend alkalibeständig erwiesen, in besonderem diejenigen, welche mit der R-Säure und dem Sulfonaphthol-1.4 dargestellt wurden. Dasselbe erwies sich bei den mit einem sulfurirten Derivat des Dinitrophenyläthers erhaltenen Farbstoffen. Der Mangel an Beständigkeit gegenüber den Alkalien der fraglichen Farbstoffe hat uns veranlasst, in vergleichender Weise diejenigen zu untersuchen, welche sich vom Dinitrophenyläther des *p*-Aminophenols,



ableiten.

Wir gelangten zu diesem Aether, indem wir das Chlordinitrobenzol auf Acetylaminophenol einwirken liessen und das Reactionproduct hierauf verseiften.

Wir haben eine Lösung von 14 g Acetylaminophenol, 20 g Chlordinitrobenzol und 6 g kaustischem Kali in 450 cem Alkohol während zwei Stunden gekocht und dann filtrirt. Nach dem Erkalten schieden sich schöne, braungelbe Krystalle ab, welche nach Reinigung und Krystallisation aus Benzol glänzende, gelblichweisse Blättchen vom Schmp. 195° darstellten.

Dieser Körper, der Dinitrophenyläther des *p*-Acetylaminophenols,  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform und Benzol; ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin, sowie in Sodalösung.

Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wird er verseift, und man erhält das Chlorhydrat des Dinitrophenyläthers des *p*-Aminophenols,  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , dessen wässrige Lösung durch Hinzufügung von Alkali die Base in krystallinischer Form liefert.

Die reine Base, welche man durch Krystallisation aus Alkohol erhält, bildet glänzende, dunkelgelbe Blättchen vom Schmp. 144°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Benzol, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

Wenn man auf die alkoholische Lösung dieser Base Chlordinitrobenzol in Gegenwart von Natriumacetat einwirken lässt, erhält man einen in goldgelben Blättchen krystallisirenden Körper, der zu Folge seiner Eigenschaften identisch ist mit dem Dinitrophenyläther des *p*-Oxy-dinitrodiphenylamins vom Schmp. 225°.



Er ist beschrieben im D. R.-P. No. 111892 vom 9. November 1899<sup>1)</sup> und durch Einwirkung von Chlordinitrobenzol auf Oxydinitrodiphenylamin in Gegenwart von Alkali dargestellt.

Die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel für den Dinitrophenyläther des *p*-Aminophenols ist also durch diese Thatsache bewiesen. Der fragliche Aether wird durch Einwirkung von Natriumchlorat und Chlorwasserstoffsäure gespalten unter Bildung eines Chlorchinons. Nach der gebräuchlichen Methode diazotirt, liefert er, mit verschiedenen Derivaten copulirt, Azofarbstoffe, welche gegenüber den Alkalien ein wenig beständiger erscheinen als die entsprechenden, mit dem Dinitrophenyläther des Chloraminophenols erhaltenen Farbstoffe, aber immerhin noch nicht genügend Interesse für praktische Verwendung bieten.

Durch Sulfurirung des Aethers gelangt man zu einer Sulfosäure, von welcher die abgeleiteten Azofarbstoffe vollständig alkaliunbeständig sind.

### 236. Leo Liebermann: Beiträge zur Kenntniss der Fermentwirkungen.

[Aus dem hygienischen Institute der Universität Budapest.]

(Eingeg. am 21. März 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

In folgenden Zeilen möchte ich nur kurz über Ergebnisse von Versuchen berichten, die mich seit längerer Zeit beschäftigen und nun, bis zu einem gewissen Abschluss gediehen, demnächst in extenso erscheinen werden. Ich habe die Absicht, sie in Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie zu publiciren.

#### I. Ueber die Wasserstoffsperoxyd-Katalyse durch colloidale Platinlösungen.

1. Colloidale Platinlösungen enthalten activen Sauerstoff, der sich auf verschiedene Weise (mit Hülfe von Jodkaliumstärkelösung, *p*-Phenylendiamin, Indigolösung) nachweisen lässt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1900 II, 610.

<sup>2)</sup> Schon Bredig hat gefunden, dass das colloidale Platin den mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumstärkekleister in Berührung mit Luft bläut, ebenso wie das Schönbein bei Platinmohr beobachtet hat; doch wird diese Beobachtung von Bredig nur kurz erwähnt und für die Erklärung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Katalyse nicht weiter verwerthet.

Ich bemerke übrigens, dass die erwähnte Bläuung nicht etwa nur am oberen Rande eines solchen Flüssigkeitsgemisches zu beobachten ist, also nicht nur dort, wo es mit Luft in Berührung steht. Sie geht durch die ganze Flüssigkeit. Beim Unterschichten mit einer Jodkaliumlösung entsteht ein blauer Ring an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten.