

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den stereoisomeren Benzil-monoximen vor. Es hat sich nämlich herausgestellt¹⁾, daß nur das *syn*-Oxim mit Eisen (blaue), Palladium (grünlich-gelbe), Kobalt und Kupfer (braune) charakteristische Komplexverbindungen gibt²⁾.

Der *anti*-Modifikation geht dagegen diese Eigenschaft vollkommen ab³⁾. Im großen ganzen scheint somit die Bildung cyclisch gebauter Komplexverbindungen recht allgemein durch die stereochemische Konfiguration der Komponente beeinflußt zu sein, und die weitgehendste Analogie mit dem entsprechenden Verhalten der ringförmigen organischen Verbindungen tritt hierbei deutlich zutage.

**286. Carl Bülow und Theodor Sproesser:
Über primäre Disazokombinationen des Benzyläthyl-
m-amidophenols⁴⁾.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. März 1908.)

»Primäre Disazofarbstoffe der Benzolreihe« sind Kombinationen, die entstehen, wenn an das Molekül eines geeigneten Benzolderivates, an Stelle zweier Ringwasserstoffatome, zwei Azoreste R.N:N. treten. Derartige Verbindungen, welche sich von verschiedenen Phenolen und Diaminen ableiten, sind seit längerer Zeit zur Genüge bekannt. Vollkommen neu indessen waren jene primären Disazokörper, die Bülow und Wolfs⁵⁾ mit Hilfe des *N*-substituierten *m*-Amidophenols herstellten; denn sie mußten gleichzeitig basischen und sauren Charakter besitzen.

¹⁾ Unveröffentlichte Beobachtung.

²⁾ Vergl. auch Ztschr. für anorgan. Chem. **46**, 169; Journ. für prakt. Chem. [2] **76**, 90; Whiteley, Journ. Chem. Soc. **83**, 24 [1903].

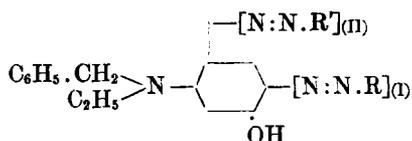
³⁾ In dem soeben hier eingetroffenen 6. Hefte der »Berichte« findet sich die sehr interessante Abhandlung von A. Werner, in welcher u. a. gezeigt wird, daß von den beiden Benzilmonoximen nur die *syn*-Modifikation auf Kobalt- und Kupferbeizen zieht. Offenbar steht diese Angabe mit den im Obigen angeführten Verhältnissen in innigem Zusammenhang. Auf die in der betreffenden Abhandlung von Werner vertretenen Ansichten hoffe ich bald zurückkommen zu können.

⁴⁾ z. B.: D. R.-P. Nr. 18862 und 22714.

⁵⁾ Bülow und Wolfs, diese Berichte **31**, 488 und 2775 [1898].

Wir haben nun gefunden, daß das von uns vor kurzem ausführlich beschriebene Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol¹⁾ die Eigenschaft besitzt, sich in schwach salzsaurer Lösung mit einem Mol. Diazoniumchlorid zu einem einheitlichen Monoazofarbstoff zu verbinden, in welchem die Azogruppe zum Benzyläthylaminrest in Para-, zum Hydroxyl in Orthostellung steht²⁾.

Löst man diese Kombination in Alkohol auf und fügt eine genügende Menge Alkalilauge hinzu, so wirkt nun, bei weiterer Zusammenlegung mit einer äquimolekularen Menge Diazoniumchlorid, die Hydroxylgruppe platanweisend. Wir haben demgemäß die primären Disazofarbstoffe des Benzyl-äthyl-*m*-amidophenols als dem Ausdruck:

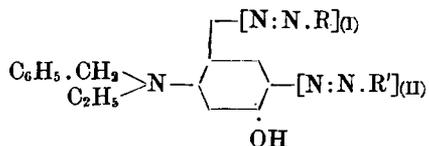


entsprechende Verbindungen zu formulieren.

Man ersieht ohne weiteres, daß die ganze Versuchsordnung es gestattet, R und R' entweder gleich, oder was wichtiger ist, verschieden zu machen, weil man im letzteren Falle durch Variation der Reihenfolge zu zwei stellungsisomeren Kombinationen gelangen kann.

Um die Bildungsweise auch durch die Formel zu charakterisieren, soll dem zuerst eingetretenen Azorest eine kleine römische I, dem zweiten eine II angehängt werden; denn die Theorie läßt voraussehen, daß man, wenn schon weniger vorteilhaft, die experimentellen Bedingungen ebenfalls umkehren kann: Man kuppelt unser Amidophenol mit der der äquivalenten Menge Diazoniumchlorid zuerst in alkalischer Lösung, isoliert die gebildete Monoazokombination und legt sie mit einem zweiten Molekül Diazoverbindung in essigsaurer Lösung zusammen.

Einen so aufgebauten primären Disazofarbstoff würde man durch die Formel:



kennzeichnen.

¹⁾ Bülow und Sproesser, diese Berichte 41, 487 [1908].

²⁾ L. von Goldberger, Über das Dimethyl-*m*-amidophenol und einige seiner Abkömmlinge. Inang. Dissert. Zürich.

Die von uns untersuchten primären Disazofarbstoffe der Benzolreihe unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften von ihren Ausgangsmaterialien, den aus 1-Benzyl-äthyl-amido-3-oxy-benzol gewonnenen Monoverbindungen, nur durch eine etwas vertiefte Nuance, vor allem in konzentriert-schwefelsaurer Lösung, und durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol.

Die sulfurierten Kombinationen sind unbrauchbare Wollfarbstoffe, da ihre Färbungen, der basischen Benzyl-äthyl-amidogruppe wegen, durch Betupfen mit Säuren umschlagen¹⁾.

Experimenteller Teil.

4-[Anilin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol.

10 g Benzyläthylamido-*m*-phenol wurden in einer Mischung von 400 g Wasser mit 8.5 g konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung durch Filtration von geringen Spuren Harz getrennt. Diese Solution mischt man mit der aus 4.1 g Anilin gewonnenen salzsauren Diazoniumlösung. Dabei soll die Temperatur nicht über 5° steigen.

Unmittelbar nach dem Zusammengeben nimmt die Reaktionsflüssigkeit eine rote Färbung an, die sich langsam vertieft. Läßt man sie 24 Stunden lang am kühlen Orte stehen, so scheidet sich während dieser Zeit, neben geringen harzig erscheinenden Teilen, ein feinkörniger Niederschlag aus, den man abnutscht, mit viel Wasser wäscht und dann aus 200 ccm siedendem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 8.5 g = 58.5 % der Theorie.

Fügt man zur salzsauren Mutterlauge die berechnete Menge Natriumacetat hinzu, so scheidet sich harziges Öl ab, von dessen Reinigung wir absahen.

Der Monoazofarbstoff, das 4-[Anilin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol, ist mit orangegelber Farbe auch noch löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Seine Lösung in Spiritus wird beim Ansäuern mit Mineralsäuren, nicht mit Essigsäure, rot. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie rotorangefarben auf; beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die Lösung gelber. Die Kombination ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Essigsäure. Für die Analyse wurde sie aus Alkohol umkrystallisiert. Läßt man diese Lösung sehr langsam abkühlen, so gewinnt man die Verbindung in sehr schönen, weinroten, flachen, federförmigen Krystallen mit auffallendem bläulichem Flächenschimmer. Schmp. 117°.

¹⁾ Hantzsch und Hilscher, diese Berichte 41, 1171 [1908] und Hantzsch, diese Berichte 41, 1187 [1908].

0.1920 g Sbst.: 0.5349 g CO₂, 0.1084 g H₂O. — 0.1899 g Sbst.: 21.3 ccm N (19.4°, 732 mm).

C₂₁H₂₁ON₃. Ber. C 76.13, H 6.30, N 12.6.
Gef. » 75.98, » 6.32, » 12.3.

4-[*p*-Toluidin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol.

Die Lösung von 4.5 g Benzyläthyl-*m*-amidophenol in 200 g Wasser und 10 g konzentrierte Salzsäure wird mit der aus 2.2 g *p*-Toluidin in 6 g konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und 20 ccm Wasser hergestellten Diazolösung gemischt. Da sich indessen nach 16 Stunden aus der tief dunkelrot gefärbten Flüssigkeit ein Teil des Hydrochlorids der angewandten Oxybase in Krystallen abgeschieden hatte, so ließen wir, zur Beschleunigung der Reaktion, im Laufe eines halben Tages eine filtrierte Solution von 25 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser zutropfen. Dadurch schied sich der Monoazofarbstoff, mit harzigen Bestandteilen gemischt, als granatroth gefärbter Niederschlag aus. Abfiltriert, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, erhielten wir in guter Ausbeute orangerote, stark glänzende, durchscheinende Kryställchen vom Schmp. 110°.

Das 4-[*p*-Toluidin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol ist außer in Alkohol auch noch löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen sind orange gefärbt. Etwas röter ist die in konzentrierter Schwefelsäure. Verdünnt man sie mit Wasser, so wird sie rot.

0.1199 g Sbst.: 0.3361 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.088 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 728 mm).

C₂₂H₂₃ON₃. Ber. C 76.5, H 6.67, N 12.17.
Gef. » 76.45, » 6.77, » 12.12.

4-[1-Naphthylamin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol.

Es ist jedem Chemiker bekannt, daß die Bereitung einer brauchbaren Diazolösung des α -Naphthylamins besondere Schwierigkeiten bereitet wegen der in sekundärer Reaktion nebenherlaufenden Bildung von Amidoazonaphthalin, das sich unter den gegebenen und üblichen Bedingungen in nicht löslichen braunschwarzen Flocken ausscheidet. Die Entstehung dieses Körpers ist zurückzuführen auf die schwach-alkalische Reaktion der einlaufenden Nitritlösung und der großen Neigung des gebildeten Diazoniumchlorids, sich in neutraler Lösung mit α -Naphthylamin zum Amidoazonaphthalin zu kuppeln. Dieser Nebenprozeß wird nach Möglichkeit vermieden, wenn man wie folgt verfährt:

3.2 g α -Naphthylamin werden in 60 ccm Wasser, vermischt mit 2.1 g konzentrierter Salzsäure, gelöst, schnell filtriert und unter kräftigem Rühren abgekühlt. Dabei scheidet sich das salzsaure Salz der Base als feinkrystallinischer Brei aus. Man fügt weitere 3.1 g Säure und 30 g fein zerstoßenes

Eis hinzu und läßt nun langsam in die Suspension des Salzes eine tief abgekühlte 20-prozentige Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit, welche sehr vorsichtig mit eiskalter, verdünnter Salzsäure schwach, aber deutlich angesäuert worden war, unter Turbinieren entropfen. Die so gewonnene Diazoniumsalzlösung, welche nur geringste Mengen von Amidoazoverbindungen enthält, und schwach, aber deutlich die Jodstärke-Reaktion geben soll¹⁾, läßt man, nach der Filtration, einlaufen in eine gut gekühlte Auflösung von 5 g Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol in 300 ccm Wasser und 6.3 g konzentrierter Salzsäure. Die Farbstoffbildung beginnt sofort. Nach 24-stündigem Stehenlassen fügt man, zur Vollendung der Reaktion, 17 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser hinzu und läßt das Ganze nochmals bis zum nächsten Morgen stehen. Dann filtriert man den amorphen, feinkörnigen Niederschlag von der fast farblosen Mutterlauge ab. Zur vollkommenen Reinigung und zur Trennung von einer hellroten und wahrscheinlich stellungsisomeren Kombination, die man jeweils mechanisch entfernt, krystallisiert man das Kupplungsprodukt siebenmal aus absolutem Alkohol um.

Das 4-[1-Amidonaphthalin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol bildet schwarz grüne Krystalle, die beim Zerreiben carminrot werden und bei 110° schmelzen. Es sublimiert beim Erhitzen und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot übergeht. Die Verbindung löst sich orangerot in Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung in Alkohol wird beim Ansäuern mit Mineralsäure rhodaminrot.

0.1297 g Sbst.: 0.3745 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.2335 g Sbst.: 23.7 ccm N (17.8°, 736 mm).

C₂₅H₂₃ON₃. Ber. C 78.74, H 6.04, N 11.03.

Gef. » 78.75, » 5.80, » 11.35.

4-[Anilin-azo]-1-benzyläthylamido-3-äthoxy-benzol.

4.5 g des Amidophenoläthers wurden in salzsaurer Lösung mit der aus 1.7 g Anilin hergestellten Phenyl Diazoniumchloridlösung kombiniert. Durch Zusatz von Natriumacetat wird nach 24-stündigem Stehenlassen das Kupplungsprodukt als glänzendes, an den Gefäßwänden haftendes, schwarzgrünes Harz ausgefällt. Nach häufigem Waschen mit Wasser nimmt man es in Äther auf und trocknet den Extrakt mit Ätzkali. Nach Verlauf mehrerer Tage hatten sich aus ihm derbe Krystalle abgeschieden, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Der neue Monoazofarbstoff bildet orangefarbene, flache Blätter mit starkem Flächenschimmer, die bei 103.5° schmelzen.

4-[Anilin-azo]-1-benzyl-äthylamido-3-äthoxy-benzol ist unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und

¹⁾ Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, Band II, Seite 9. Leipzig, Otto Wigand.

Ligroin, leicht löslich mit Orangefarbe in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Seine eisessigsäure Lösung ist rein rot. Dieselbe Farbe nimmt die alkoholische Solution an, wenn sie mit Mineralsäuren versetzt wird, in denen sie sich übrigens unter den gleichen Erscheinungen auflöst. Leitet man Salzsäuredämpfe über die Krystalle, so geht ihre orange Farbe in ein tiefes Rot über; der Glanz verschwindet, sie werden matt.

0.0778 g Sbst.: 0.2188 g CO₂, 0.050 g H₂O. — 0.0896 g Sbst.: 9.6 ccm N (15.6°, 726 mm).

C₂₃H₂₅ON₃. Ber. C 76.88, H 6.96, N 11.7.
Gef. » 76.70, » 7.19, » 11.95.

Natriumsalz des 4-[Sulfanilsäure-azo]-1-benzyl-
äthylamido-3-oxy-benzols.

Kombiniert wurden 15 g Benzyläthyl-*m*-amidobenzol in saurer Lösung mit einer aus 13.8 g Sulfanilsäure hergestellten Diazoverbindung. Der nach 24 Stunden abgeschiedene und isolierte Farbstoff wurde in 200 ccm einer 10-prozentigen Sodalösung aufgenommen. Aus ihr krystallisiert das Natriumsalz der Kombination in gelborangen Krystallen aus, die man durch 3—4-maliges Umlösen aus gewöhnlichem Alkohol reinigt. Man erhält große, zu Büscheln angeordnete Aggregate, die sich aus vielen kleinen, flachen, bronzeglänzenden Blättchen zusammensetzen. Sie schmelzen unter teilweiser Verkohlung bei 258—268°.

Der in Wasser leicht lösliche Farbstoff färbt Wolle in Gegenwart von »Weinsteinpräparat« orange. Die Färbungen sind indessen gegen Säure sehr unecht, sie schlagen nach tiefrot um. Das Farbsalz krystallisiert mit 2 Molekülen Wasser.

0.1575 g Sbst.: 0.3123 g CO₂, 0.0745 g H₂O. — 0.1472 g Sbst.: 12.2 ccm N (16.8°, 732 mm). — 0.1779 g Sbst.: 14.6 ccm N (16°, 738 mm). — 0.2173 g Sbst.: 0.0315 g Na₂SO₄. — 0.3076 g Sbst.: 0.157 g BaSO₄.

C₂₁H₂₀O₄N₃SNa + 2 H₂O.

Ber. C 53.73, H 5.12, N 8.95, Na 4.9, S 6.82.
Gef. » 54.08, » 5.29, » 9.26, 9.29, » 4.7, » 7.00.

Krystallwasserbestimmung bei 110—120°.

0.4595 g Sbst. verloren 0.0355 g H₂O. — 0.4527 g Sbst. verloren 0.0346 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₄N₃SNa + 2 H₂O. Ber. H₂O 7.67. Gef. H₂O 7.72, 7.64.

Entwässertes Farbstoff.

0.1371 g Sbst.: 0.2904 g CO₂, 0.0567 g H₂O. — 0.112 g Sbst.: 0.2383 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 749 mm).

C₂₁H₂₀O₄N₃SNa. Ber. C 58.2. H 4.62, N 9.7.
Gef. » 57.77, 58.03, » 4.62, 4.94, » 9.76.

4-[Sulfanilsäure-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol gewinnt man aus dem Vorhergehenden, indem man das Salz, unter Zusatz von etwas Natriumacetat in warmem Wasser löst und entsprechende Mengen von Salzsäure hinzufügt. Dabei schlägt die Farbe von Orange nach Rot um. Beim Erkalten scheidet sich die freie Säure in Form kleiner weinroter Kryställchen ab, deren Schmelzpunkt unscharf bei etwa 230° liegt. Der Farbstoff ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Er färbt Wolle aus schwach essigsäurem Bade, das vollkommen erschöpft wird, orange. Er ist in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff unlöslich, schwer in Aceton, leicht löslich dagegen in Eisessig. Aus Soda- und Natriumacetatlösungen krystallisiert das Natriumsalz aus. Die freie Sulfosäure hat kein Krystallwasser.

0.1876 g Sbst.: 0.1054 g BaSO₄.

C₂₁H₂₁O₄N₃S. Ber. S 7.78. Gef. S 7.71.

Darstellung primärer Disazofarbstoffe.

4-[Anilin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol- [azo-Anilin]-6.

3.31 g des im Vorstehenden beschriebenen 4-[Anilin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzols wurden auf dem Wasserbade in 200 ccm 96-prozentigen Alkohols gelöst. Nachdem die Lösung von außen durch Eiswasser auf 5° abgekühlt worden war, gaben wir 15 ccm einer 10-prozentigen Ätzalkalilösung hinzu. Dadurch schlägt die Farbe von orange nach braunrot um. Dann läßt man unter Turbinieren eine aus 1.1 g Anilin und 3 g konzentrierter Salzsäure wie üblich hergestellte Phenyl Diazoniumchloridlösung von 0°, deren Volumen 80 ccm beträgt, zutropfen. Alsbald wird die anfangs braunrote Lösung dunkelrot. Man läßt die Reaktionsflüssigkeit bei tiefer Temperatur über Nacht stehen. Am nächsten Morgen hatte sich, neben wenig harzigen Verunreinigungen, ein feines, braunschwarzes Pulver abgesetzt. Es wurde abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und zweimal aus größeren Mengen siedenden Alkohols, in welchem der Disazofarbstoff ziemlich schwer löslich ist, unter Zusatz von ganz wenig Essigsäure umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich das reine 4-[Anilin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol-[azo-anilin]-6 in grünschwarzen, octaedrischen, metallisch glänzenden Krystallen aus. In der Durchsicht und beim Zerreiben sind sie tiefrot. Sie schmelzen bei 129°, lösen sich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff orange. In Wasser, verdünntem Alkali und in Essigsäure ist die primäre Disazokombination unlöslich. Während das Ausgangsmaterial, das Kupplungsprodukt mit einer

Azogruppe, von konzentrierter Schwefelsäure mit rotoranger Farbe aufgenommen wird, löst sich der neue, zwei N:N-Gruppen enthaltende Körper in ihr mit chromgrüner Farbe auf, die beim Verdünnen in Rot umschlägt. Reine Ausbeute 2 g = 45% der Theorie.

0.1286 g Sbst.: 0.3499 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1625 g Sbst.: 24.1 ccm N (18°, 734 mm). — 0.1005 g Sbst.: 14.7 ccm N (18°, 739 mm).

C₂₇H₂₅ON₅. Ber. C 74.48, H 5.75, N 16.13.

Gef. » 74.21, » 6.23, » 16.53, 16.41.

4-[*p*-Toluidin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol-
[azo-*p*-toluidin]-6.

3.45 g 4-[*p*-Toluidin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol lösten wir in 150 ccm warmen 96-prozentigen Alkohols, kühlten die Flüssigkeit von außen auf etwa 3° ab und fügten 20 ccm einer 10-prozentigen Alkalilauge hinzu. Die orange gefärbte Lösung wird dadurch dunkelrot. Nun läßt man zur alkalisch-alkoholischen Solution die aus 1.25 g *p*-Toluidin und 3.3 g konzentrierter Salzsäure durch Titration mittels 20-prozentiger Natriumnitritlösung hergestellte Diazoniumchloridlösung, deren Volumen samt Eis nicht mehr als 60 ccm betragen soll, im langsamen Tempo einfließen.

Die Reaktionsflüssigkeit bleibt 16 Stunden bei niederer Temperatur stehen. Das während dieser Zeit ausgefallene zinnoberrote Pulver wird abgenutscht und mit viel Wasser gut ausgewaschen. Da die Disazokombination in siedendem Alkohol nur sehr schwer löslich ist, wurde sie aus kochendem Eisessig umkristallisiert, aus dem sie beim Erkalten in kleinen, metallglänzenden, tiefgrünen Prismen herauskommt. In der Durchsicht und beim Zerreiben sind sie granatrot.

4-[*p*-Toluidin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol-[azo-*p*-toluidin]-6 schmilzt bei 154°; es ist in Essigsäure und in Wasser unlöslich, aber orangefarben löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff und blutrot in konzentrierter Schwefelsäure. Versetzt man diese Lösung unter Eiskühlung mit wenig Wasser, so wird die Farbe zunächst chromgrün, beim weiteren Verdünnen gelbrot.

0.1207 g Sbst.: 0.3312 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 22.3 ccm N (19.6°, 740 mm).

C₂₉H₂₉ON₅. Ber. C 75.16, H 6.26, N 15.12.

Gef. » 74.84, » 6.52, » 15.20.

4-[Anilin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol-
[azo-*p*-toluidin]-6.

3.31 g 4-[Anilin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol lösten wir in 200 ccm Alkohol; kühlten ab und gaben 15 ccm einer 10-prozentigen Ätzlauge hinzu. Diese Lösung wurde gemischt mit einer aus 1.1 g *p*-Toluidin hergestellten salzsauren Diazoniumchloridlösung, deren Volumen mitsamt des darin befindlichen Eises 150 ccm betrug.

Schon während des Rührens scheidet sich, ohne harzige Beimengung, ein feinpulveriger, braunroter Niederschlag aus, der nach 24-stündigem Stehenlassen abgenutscht und mit Wasser gewaschen wurde.

Um den primären Disazofarbstoff in Lösung zu bringen, kocht man das Rohprodukt mit 130 ccm absoluten Alkohols 20 Minuten am Rückflußkühler. Aus der dunkelroten Lösung krystallisieren im Laufe eines Tages stark lichtbrechende, metallisch glänzende, grün erscheinende Krystalle aus, die in der Durchsicht, speziell an den Kanten, desgleichen beim Zersetzen, granatrof aussehen. Ausbeute 3 g.

4-[Anilin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol-[azo-*p*-Toluidin]-6 schmilzt bei 116°. Es ist unlöslich in Wasser, Alkali, Essig- und verdünnten Mineralsäuren; löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, desgleichen in konzentrierter Schwefelsäure und zwar mit kirschroter Farbe. Fügt man dieser Solution Wasser hinzu, so fällt die Kombination wieder unverändert in Flocken aus.

0.1286 g Sbst.: 0.3512 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1385 g Sbst.: 19.6 ccm N (18.4°, 741 mm).

C₂₈H₃₇ON₅. Ber. C 74.83, H 6.01, N 15.6.

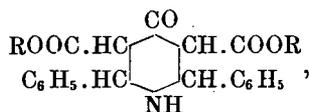
Gef. » 74.50, » 5.93, » 15.9.

287. P. Petrenko-Kritschenko und W. Petrow:
Über die Kondensation der Aceton-dicarbon säure ester mit
Aldehyden vermittels Ammoniak und Aminen.

[Dritte vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 4. Mai 1908.)

In der ersten über diese Frage gemachten Mitteilung¹⁾ waren der Methyl- und der Äthylester der Diphenyl-piperidon-dicarbon säure,



beschrieben worden. Als wichtigste Basis für die angenommene Formel diente die Tatsache, daß bei Einwirkung von salpetriger Säure krystallinische Produkte entstanden, welche auf Grund der Stickstoffbestimmung und der Nitrosoreaktionen als Nitrosamine angesprochen wurden. Die eingehendere Untersuchung ergab jedoch, daß hier nicht Nitrosa-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1358 [1906].