

beobachtet. Der Oxyazokörper wog 7.9 g und bestand aus Oxyazobenzol vom Schmelzpunkt 148°.

Diazoamido-*p*-chlorbenzol-*p*-toluol und Phenol.

13 g des Diazoamidokörpers (dargestellt aus Diazoparachlorbenzolchlorid und *p*-Toluidin, Schmelzpunkt 129°) wurde mit 10 g Phenol $\frac{1}{2}$ Stunde auf 80—90° und $\frac{1}{4}$ Stunde auf 110° erhitzt. Erhalten wurden 5.5 g Base, welche sich als reiner *p*-Chloranilin erwies (Schmelzpunkt 70°). Der Oxyazokörper wog 8 g und bestand aus *p*-Toluol-azo-Phenol vom Schmelzpunkt 149°.

Vorstehende Versuche ergeben nicht nur, dass die Umwandlung der Diazoamidoverbindungen durch Phenole in Oxyazokörper eine sehr allgemeine, sondern auch eine glatt verlaufende Reaction ist. In der That kann dieselbe in kürzester Zeit sogar als Vorlesungsversuch demonstriert werden, denn man hat nur nöthig etwas Diazoamidobenzol mit ein wenig Phenol einige Augenblicke im Reagenzrohr zu erwärmen und kann sofort durch Zusatz von verdünnter Natronlauge die Bildung eines darin löslichen Oxyazokörpers darthun, welcher aus der rothgelben Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden wird.

Die Discussion der bei Einwirkung von Phenolen auf gemischte Diazoamidokörper beobachteten Reaction werden wir, sobald noch etwas mehr Material vorliegt, aufnehmen.

Wir sind damit beschäftigt weitere Phenole und deren *o*-, *m*- und *p*-Substitutionsproducte auf Diazoamidoverbindungen einwirken zu lassen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnicums.

195. K. Heumann und J. Wiernik: Ueber Derivate des Diphenyläthans.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während die Leukoverbindungen und Farbstoffe, welche sich vom Triphenylmethan ableiten, in vielen Beziehungen auf das Sorgfältigste untersucht worden sind, haben die Amido- und Oxyderivate der Phenyläthane bis jetzt die Aufmerksamkeit der Theoretiker nur sehr wenig und diejenige der Farbentechniker gar nicht zu erregen vermocht, wenigstens führten die in Fabriklaboratorien gewiss hin und

wieder ausgeführten Versuche, Phenyläthanfarbstoffe darzustellen, so viel uns bekannt, zu keiner Patentnahme.

Die Literatur über das berührte Thema ist hinsichtlich der Amidverbindungen ziemlich spärlich. Die erste hierher gehörige Verbindung haben wohl Stelling und Fittig¹⁾ durch Reduction des bei 178° schmelzenden Dinitrodibenzyls dargestellt und Leppert²⁾ bewies durch die Oxydation des Diamidodibenzyls $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ zu *p*-Nitrobenzoesäure, dass die Amidgruppen zur Aethangruppe die Parastellung einnehmen.

Im Jahre 1878 erhielt O. Fischer³⁾ durch Condensation von Chloral mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink ein fünffach dimethylamidirtes Pentaphenyläthan $\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ $\text{HC}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, welches bei der Oxydation einen blaugrünen Farbstoff giebt, und P. Schoop⁴⁾ stellte aus Aethylenbromid und Dimethylanilin ein Tetramethyldiamidodiphenyläthan $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, sowie aus Acetyltetrabromid und Dimethylanilin ein Octomethyltetraamidotetraphenyläthan $\text{HC}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ $\text{HC}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ dar. Beide letztgenannten Basen sollen »lebhaft« Farbstoffe bei der Oxydation liefern. Wir fanden jedoch bezüglich der ersteren, dass die betreffenden Färbungen von der Faser nicht aufgenommen werden (s. u.), die andere Base haben wir nicht geprüft.

Oxyverbindungen des phenylirten Aethans sind dagegen schon häufiger untersucht worden, so von Kade⁵⁾, ter Meer⁶⁾, Baeyer⁷⁾, Fabinyi⁸⁾, Claus und Trainer⁹⁾, Claisen¹⁰⁾ und Wislicenus¹¹⁾, doch erwähnt nur letzterer die wirkliche Farbstoffnatur der von ihm erhaltenen Producte.

Es schien uns von Interesse, zu untersuchen, wie viele Phenylreste resp. amidirte oder hydroxylierte Phenylgruppen in das Molekül

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 260.

²⁾ Diese Berichte IX, 14.

³⁾ Diese Berichte XI, 951.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 2196.

⁵⁾ Diese Berichte VII, 239.

⁶⁾ Diese Berichte VII, 1201.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 134.

⁸⁾ Diese Berichte XI, 283.

⁹⁾ Diese Berichte XIX, 3010.

¹⁰⁾ Diese Berichte XIX, 3316.

¹¹⁾ Chem. Zeit. 1887, S. 6.

des Aethans eingeführt werden müssen, damit das Product den Charakter einer Leukoverbindung erhält, also bei der Oxydation einen wirklichen Farbstoff liefert, und es ist sehr möglich, dass in dieser Beziehung sich ganz verschiedene Resultate ergeben, wenn beide Kohlenstoffatome des Aethans mit Phenylgruppen in Verbindung stehen oder wenn dieselbe Zahl der letzteren nur an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist.

Wird im Methan ein Wasserstoffatom durch die Amidophenylgruppe ersetzt, so entsteht Toluidin $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, bei Aethan Amidoäthylanilin $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; beide Körper sind nicht als Leukobasen zu betrachten. Ersetzt man im Methan zwei Wasserstoffatome durch Amidophenyl, so bildet sich Diamidodiphenylmethan $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. Die hier allein in's Auge zu fassende Paraverbindung ist von Doer¹⁾ dargestellt worden, über ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel gab er indess keine Auskunft. Dagegen ist bekannt, dass das Methylderivat derselben, das Tetramethyldiamidodiphenylmethan $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, welches zuerst von Hanhart²⁾ charakterisirt worden ist, bei der Oxydation Blaufärbung erzeugt. Döbner nennt sie vorübergehend. Fischer erhielt sie bei Anwendung von Chloranil stabiler, wie ebenfalls bei Benutzung von Essigsäure und Bleisuperoxyd. Ebenso wie Fischer konnten wir constatiren, dass in der That hierbei ein Farbstoff entsteht, welcher Seide anfärbt (grünstichiges Blau), wenn auch die Verwandtschaft zur Seide nicht gerade sehr stark ist.

Es ist also zur Erzeugung eines Farbstoffes nöthig, dass in das Methan mindestens zwei amidirte Phenylgruppen eingeführt werden.

Ueber das Verhalten der correspondirenden Aethanderivate, also des symmetrischen Diamidodiphenyläthans $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ und des unsymmetrischen $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$ gegen Oxydationsmittel war seither nichts bekannt.

Zunächst stellten wir uns die symmetrische Verbindung, das Diamidodibenzyl, in welchem die Amidogruppen zum Aethankohlenstoff die Parastelle einnehmen, nach den Angaben von Stelling und Fittig³⁾ dar.

¹⁾ Diese Berichte V, 795.

²⁾ Diese Berichte XII, 680.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 260.

Folgendes ist das Verhalten dieser Base zu Oxydationsmitteln:

Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure: schwach bräunlich-rothe Färbung.

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure: schwach rothe Färbung.

Mangansuperoxyd und Essigsäure: schwach bräunlich.

Eisenchlorid in salzsaurer, essigsaurer oder alkoholischer Lösung der Base: keine Reaction.

Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure: in der Kälte keine Reaction.

Chloranil in alkoholischer Lösung: brauner Niederschlag.

Natriumhypochlorid und salzsaure Lösung der Base: gelblich-weisser Niederschlag.

Natriumhypochlorid und alkoholische Lösung der Base: röthlichbrauner Niederschlag.

Die von Bleisuperoxyd in der essigsäuren Lösung der Base hervorgebrachte Färbung fixirte sich auf Seide in kaum nennenswerther Weise. Es ergibt sich somit aus diesen Versuchen, dass *p*-Diamidodiphenyläthan nicht die Leukobase eines wirklichen Farbstoffes ist.

Dies schien uns um so auffallender, als das Methylierungsderivat derselben, das von Schoop dargestellte Tetramethyldiamidodiphenyläthan, bei der Oxydation »lebhaftes Farbstoff« liefern soll. Um die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen, versuchten wir uns diese Verbindung durch Methylierung des Diamidodibenzyls herzustellen und erhitzten 5.5 g der Base mit 14 g Jodmethyl, etwas Kali und Methylalkohol einige Stunden auf 150—180°.

Das Reactionsproduct bestand aus grossen, gelblichbraunen Nadeln, die aus siedendem Alkohol, in welchem sie schwerlöslich waren, umkrystallisirt wurden. Die beim Erhitzen des Körpers mit Schwefelsäure und Braunstein auftretenden violetten Dämpfe zeigten, dass eine Jodverbindung entstanden war. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Gefunden	Ber. für	$\text{CH}_2 \cdot \text{O}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$
		$\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3\text{J}$
N	6.79	6.82 pCt.

Das Product ist demnach als das Jodmethylat des Tetramethyldiamidodiphenyläthans anzusehen.

Verschiedene Versuche, das Jodmethyl abzuspalten und so zu der Methylbase zu gelangen, deren Amidgruppen zweifellos die Parastellung zum Aethankohlenstoff einnehmen, führten nicht zu dem gewünschten Ziel, denn beim Erhitzen des Jodmethylats mit Salzsäure auf 150° trat anfangs gar keine Einwirkung, bei vielstündigem Erhitzen aber Zerstörung der Substanz ein, beim Erhitzen des Jodmethylates auf 100° veränderte sich dasselbe gar nicht, und bei höherer Temperatur bis eben zum beginnenden Schmelzen erhitzt ent-

stand ein braungefärbtes Product, welches sich grösstentheils in verdünnter Salzsäure löste, aber nach dem Zusatz überschüssiger Natronlauge und Ausschütteln mit Aether eine Base lieferte, die schwierig in kleinen Warzen krystallisirte und durchaus keine Aehnlichkeit mit dem aus Aethylenbromid und Dimethylanilin sich bildenden Tetramethyldiamidodiphenyläthan besass.

Hiernach scheint eine tiefere Zersetzung stattgefunden zu haben. Die erhaltene Base haben wir nicht weiter untersucht.

Um die wirkliche Farbstoffnatur des aus Tetramethyldiamidodiphenyläthan zu erhaltenden Oxydationsproductes constatiren zu können, stellten wir uns diese Base hierauf genau nach den Angaben Schoop's dar. Doch fanden wir es vortheilhafter, das nach dem Abtreiben des Dimethylanilins mit Wasserdampf aus mindestens zwei Basen bestehende Reactionsproduct nicht durch Destillation bei 360° in zwei Theile zu zerlegen, sondern einfach durch Abkühlen die feste Base von dem sie begleitenden basischen Oele zu trennen.

Wir fanden den Schmelzpunkt der zu Büscheln gruppirten, farblosen Nadeln, wie Schoop angiebt, bei 50°, auch die übrigen Eigenschaften der Base stimmten mit der Beschreibung dieses Autors überein.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich die Base folgendermaassen:

Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure: blaue, dann grüne Färbung.

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure: grünlich.

Mangansuperoxyd und Essigsäure: grünlich.

Eisenchlorid und salzsaure Lösung der Base: beim Erwärmen grün.

Kaliumbichromat und schwefelsaure Lösung: brauner Niederschlag.

Natriumhypochlorit und salzsaure Lösung: weisser Niederschlag.

Chloranil und alkoholische Lösung der Base: keine Einwirkung, weder in der Kälte, noch beim Erhitzen.

Die erhaltenen Färbungen waren unter Anwendung der Vorsichtsmaassregel, dass zunächst nur eine minimale Menge des Oxydationsmittels zugeführt wurde, beobachtet und erst wenn die so erzielte Wirkung feststand, ward allmählich etwas mehr Oxydationsmittel zugefügt um den Erfolg der Ueberoxydation zu sehen. Alle Färbungen waren matt und unrein und nicht im Entferntesten mit derjenigen von wirklichen Farbstofflösungen zu vergleichen. Die mit Bleisuperoxyd und verdünnter Essigsäure erhaltene blaue Flüssigkeit färbte Seide nicht an. Hieraus ergiebt sich, dass auch das Tetramethyldiamido-

diphenylmethan bei der Oxydation keinen wirklichen Farbstoff liefert¹⁾.

Die Einführung zweier symmetrisch geordneter methylamidirter Phenylgruppen in das Molekül des Aethans genügt also nicht zur Erzeugung einer bei der Oxydation Farbstoff gebenden Base, während dieselbe Anzahl jener Gruppen, in das Molekül des Methans eingeführt, eine Base liefert, deren Oxydationsproduct ein wirklicher, die Faser färbender Farbstoff ist.

Es war nun noch zu prüfen, ob vielleicht durch Einführung von zwei Phenolresten in symmetrischer Stellung das Aethan eine bei der Oxydation farbstoffliefernde Verbindung erzeugt.

Das von Kade durch Kalischmelze aus Dibenzyldisulfosäure dargestellte Dioxydibenzyl besass vermuthlich die Hydroxylgruppen in der Parastellung zum Aethankohlenstoff, weil bei der Schmelze gleichzeitig Paraoxybenzoesäure entsteht, indess ist diese Schlussfolgerung doch nicht gerade beweisend. Um ganz sicher zu gehen, stellten wir uns ein Dioxydiphenyläthan aus dem *p*-Diamidodibenzyl her, dessen Constitution, wie schon erwähnt, feststeht.

p-Diamidodibenzyl $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$ (1 Mol.) wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Abkühlen mit Natriumnitrit (2 Mol.) versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen erhitzen wir die Flüssigkeit zum Sieden, worauf sich beim nachherigen Erkalten weisse Krystallblättchen ausschieden, die in Natronlauge löslich waren. Die Reaction ging ohne Schmierbildung sehr glatt von statten. Das Product bildete, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, seidenglänzende Nadeln, welche bei 189° schmolzen. (Kade gab für sein übrigens nur durch Sublimation rein zu erhaltendes Product den Schmelzpunkt 185° an.)

Zur genaueren Feststellung wurde die Substanz analysirt.

Gefunden		Ber. für
		$\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
		$\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
C	78.46	78.50 pCt.
H	6.48	6.54 »

Das so erhaltene symmetrische *p*-Dioxydiphenyläthan löst sich in Alkalilauge völlig farblos. Fügt man zu dieser Lösung Ferridcyankalium oder Kaliumpermanganat, so scheiden sich bräunlichweisse

¹⁾ Das bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Dimethylanilin gebildete basische Oel ist noch nicht weiter untersucht worden. Es färbt sich an der Luft blau und erzeugt mit Chloranil eine blaue Färbung. Bleisuperoxyd und Essigsäure oder Salzsäure liefern einen braungelben bis rothgelben Farbton.

Flocken aus, es tritt aber keine Farbstoffbildung, nicht einmal eine vorübergehende Farbenreaction ein.

Hiernach genügen auch zwei symmetrisch eingeführte Phenolreste nicht, um das Aethan in einen bei der Oxydation farbstoffgebenden Körper umzuwandeln. Das von Fabinnyi ¹⁾ dargestellte unsymmetrische Diphenoläthan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$ scheint ebenfalls keine Leukoverbindung zu sein, wenigstens erwähnt jener Chemiker nichts von lebhaften Farbreactionen, und bemerkt nur, dass Ferrichlorid in der wässrigen Lösung des Körpers einen gelbbraunen Niederschlag hervorruft und durch Oxydation weder in saurer noch alkalischer Lösung charakteristische Producte erzielt werden konnten.

Wenn somit zwei Phenolreste nicht genügen zur Erzeugung eines Aethanfarbstoffes, so sind drei Phenolreste hierzu ausreichend, wie in neuester Zeit Hr. Wislicenus ²⁾ gefunden hat. Das von ihm aus Phenol und Dichloräther $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ erhaltene harzartige Triphenoläthan $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2 \end{matrix}$ giebt bei der Oxydation einen Woll anfärbenden Farbstoff.

Die angeregte Frage nach der zur Farbstofferzeugung im Aethan nöthigen Anzahl amidirter Phenylgruppen werden wir auch hinsichtlich der unsymmetrischen Verbindungen zu beantworten suchen, und sind überhaupt damit beschäftigt, durch Einwirkung von Aethanderivaten zunächst auf Dimethylanilin Verbindungen herzustellen, welche als Abkömmlinge eines mehrfach phenylirten Aethans aufzufassen sind.

Zürich. Technisch-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

196. C. Schall: Ein Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 5. März.)

Der von A. W. Hofmann ³⁾ mitgetheilte Vorlesungsversuch zur Illustrirung des Gesetzes von Dulong und Petit veranlasst mich zu einer Notiz. Ich habe gleichfalls zur Demonstration der für den Chemiker wichtigsten Anwendung der fraglichen Relation zwei Stäbe von Zink und Zinn anfertigen lassen, deren genau gleiches Gewicht

¹⁾ Diese Berichte XI, 283. Siehe übrigens die Phenolaldehydreaction Baeyer's (diese Berichte V, 25) und die Bemerkung von Claus und Trainer diese Berichte XIX, 3010.

²⁾ Chemiker-Zeitung für 1887, 6.

³⁾ Diese Berichte XV, 2672.