

Die Menge der jetzt noch zu untersuchenden Fractionen des Estergemisches war bei weitem nicht so bedeutend, als derjenigen, in denen die Capronsäure und die Oenanthydsäure vorkommt. Die Untersuchung liess sich hier auch sehr viel schwieriger durchführen als die vorhergehende, denn die Ausbeute an krystallisirbaren Säureamiden wurde hier so gering, dass ich mich gezwungen sah, mich auf den blossen Nachweis noch einiger Säuren von bestimmter Zusammensetzung zu beschränken. So lieferte der von 192—195° siedende Theil des Estergemisches bei bekannter Behandlung ein Octylsäureamid, $C_7H_{15}CONH_2$, welches ziemlich schwer löslich ist in kaltem, leichter in heissem Wasser. Es krystallisiert in glänzenden, farblosen Blättchen, die bei 84—85° C. schmelzen.

0.2221 g lieferten 0.0214 g Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
N	9.79	9.655 pCt.

Nonylsäureamid, $C_8H_{17}CO \cdot NH_2$, welches sich schwer in kaltem, leichter in heissem, noch leichter aber in ammoniakhaltigem Wasser löst. Es krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen, die bei 77—78° C. schmelzen.

0.361 g lieferten 0.0217 g Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
N	8.917	8.782 pCt.

Die bei 208—220° C. siedende Fraction lieferte endlich Undecylsäureamid, $C_{10}H_{21}CO \cdot NH_2$, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem ammoniakhaltigen Wasser leichter lösliche, glänzende Blättchen, die bei 80—81° C. schmelzen.

0.280 g lieferten 0.021 g Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
N	7.567	7.50 pCt.

Chemisches Laboratorium Karlsruhe.

219. Ph. Brunner und Otto N. Witt: Ueber einige Derivate des Benzidins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. März von Herrn Witt.)

Seit einigen Jahren haben die Amidosubstitutionsprodukte des Diphenyls ein grösseres Interesse dadurch erlangt, dass sie in der Farbentechnik eine hervorragende Anwendung gefunden haben. Trotzdem sind nur wenige derselben dargestellt worden, und wir kennen daher nur zwei Monamine und drei Diamine.

Zwar fehlen nicht Versuche, die sich damit befassten, weitere Amine des Diphenyls darzustellen, doch waren dieselben bisher erfolglos. So bemühte sich Strakosch¹⁾ vergeblich, aus dem von ihm dargestellten Dinitrobenzidin durch Reduction ein Tetramidodiphenyl darzustellen; er erhielt unter Abspaltung von Ammoniak stets Benzidin.

Im Gegensatz zu diesen Angaben beobachteten wir, dass bei der Reduction von Dinitrodiphenyl mittelst Zinnchlorür und Salzsäure ein Körper entsteht, welcher durch seine Fähigkeit sich mit Diketonen zu Substanzen der Azingruppe zu vereinigen sich vom Benzidin scharf unterscheidet, und sich als ein Diamin mit in Orthostellung befindlichen Amidogruppen erweist. Es war daher anzunehmen, dass unter den von uns eingehaltenen Bedingungen Ammoniak nicht abgespalten, sondern in normaler Weise Tetraamidodiphenyl gebildet wird, dessen weitere Untersuchung uns von Interesse schien.

Zu diesem Zwecke stellten wir das Dinitrobenzidin nach der Angabe von Strakosch dar, wobei sich nachfolgende Verhältnisse als die günstigsten erwiesen.

Strakosch geht vom Diacetbenzidin aus, welches nach seinen Angaben beim Kochen von Benzidin mit Eisessig am Rückflusskühler erhalten wird. Wir erhielten aus 50 g Benzidin 60 g Diacetbenzidin in den bekannten schönen Nadeln. Je 10 g dieser Verbindung werden nun in 100 g rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 unter Eiskühlung eingetragen und dann die Dinitroverbindung durch Einwerfen von Eisstücken und Verdünnen mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 12.5 g also 93 pCt. der Theorie. Das Dinitrodiacetbenzidin lässt sich durch Alkalien leicht verseifen und man erhält quantitative Resultate, wenn man mit etwa der anderthalbfachen Menge starker Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol gelinde erwärmt. Die gelbe Acetverbindung löst sich zu einer rothen Flüssigkeit, aus welcher sich rasch schöne rothe Nüdelchen des Dinitrokörpers abscheiden. Schon die tiefrothe Farbe dieses nitirten Amins weist darauf hin, dass dasselbe der Orthoreihe angehört, eine Vermuthung, welche bei der Untersuchung des Reductionsproductes bestätigt wurde.

Orthodinitrobenzidin.

Dasselbe ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Phenol, welches als Lösungsmittel zur Reinigung benutzt wurde. Seine basischen Eigenschaften sind in geringem Grade entwickelt. Es löst sich in Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe und aus dieser Lösung fällt beim Verdünnen ein Sulfat in graubraunen Flocken aus. Bei Zusatz von Natriumnitrit entsteht eine Diazover-

¹⁾ Diese Berichte V, 236.

bindung, welche wir als solche durch ihre Einwirkung auf Naphtionsäure charakterisirten. Dabei entsteht unter intermediärer Bildung eines Diazoazokörpers schliesslich ein violetter Tetrazofarbstoff, welcher ungebeizte Pflanzenfasern seifenecht in der Nuance des Alizarinviolets anfärbt. Bei der Reduction entsteht glatt

Tetraamidodiphenyl.

o-Dinitrobenzidin wird mit der zur Reduction nothwendigen Menge Zinnchlorür verrieben, Salzsäure zugesetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis aus einer Probe beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr ausfällt. Das gebildete Zinnchlorid wird hierauf durch Zusatz von Zinn und weiteres Erwärmen reducirt, die Flüssigkeit stark verdünnt und durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Die filtrirte Flüssigkeit wird im Schwefelwasserstoffstrome rasch eingedampft.

Es scheiden sich bald schöne weisse Nadeln aus, welche abgesaugt und mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen werden. Diese Nadeln sind in Wasser sehr leicht löslich und werden aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt. Das salzaure Salz des Tetraamidodiphenyls ist krystallwasserhaltig; es gelingt aber nicht das Krystallwasser ohne gleichzeitigen Verlust von Salzsäure und Verfärbung der Substanz auszutreiben. Eine Chlorbestimmung in dem blos über Aetzkalk getrockneten Salze ergab Zahlen, welche auf zwei Moleküle Krystallwasser weisen:

Gefunden	Berechnet
Cl 35.62	für $C_{12}H_6(NH_2HCl)_4 + 2H_2O$ 35.86 pCt.

Dagegen fanden wir in dem basischen Sulfat des Tetramidodiphenyls ein wesentlich stabileres und zur näheren Untersuchung mehr geeignetes Derivat. Dasselbe wurde dargestellt durch Fällung einer Lösung des Chlorhydrates mittelst verdünnter Schwefelsäure und Auswaschen des aus feinen weissen Nadelchen bestehenden Niederschlages mit Wasser bis zur Neutralität der Waschwässer. Die bei 120° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die nachfolgenden Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_6(NH_2)_4H_2SO_4$
	I.	II.	III.	
C	45.81	—	—	46.15 pCt.
H	5.23	—	—	5.13 »
N	—	18.18	—	17.95 »
SO_4	—	—	30.90	30.77 »

Das Sulfat des Tetramidodiphenyls ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich; in heissem Wasser löst es sich und diese Lösung färbt sich braunrot durch Oxydation. Auch das Chlorhydrat färbt sich im feuchten Zustande an der Luft.

Die freie Base fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats bei Zusatz von Ammoniak in silberglänzenden, benzidinartigen Blättchen, die sich in heissem Wasser lösen. Diese Blättchen schwärzen sich schon beim Filtriren, es war daher nicht möglich die freie Base in analysenreinem Zustande herzustellen.

Das trockne Chlorhydrat giebt mit Benzaldehyd erwärmt die Ladenburg'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.

Die wässrige Lösung wird durch Natriumnitrit im ersten Augenblick braun, dann fällt ein Azimidokörper in bräunlich weissen Kry stallen aus, die auch in siedendem Wasser unlöslich, aber unzersetzt löslich in Salzsäure sind, und daraus durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden können.

Platinchlorid erzeugt in einer Lösung des salzauren Tetraamidodiphenyls ein Doppelsalz in Nadeln, welches sich aber rasch zersetzt. Eisenchlorür ruft eine braune Färbung hervor. Mit Orthodiketonen giebt das Tetraamidodiphenyl Condensationsprodukte aus der Gruppe der Azinbasen. Ein solches erhält man, wenn man zu einem Molekül essigsaurer Tetraamidodiphenyls zwei Moleküle Phenanthrenchinon-bisulfits in wässriger Lösung zusetzt; es fällt ein braungelb gefärbter Körper aus. Derselbe ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter aber in Phenol; er sublimirt in schönen gelben Nadelchen, löst sich in conc. Schwefelsäure mit schön violetter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Roth, Orange und endlich in Gelb übergeht.

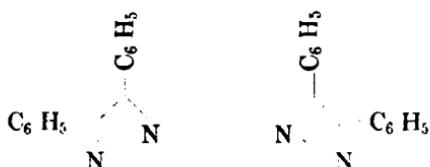
Isatin in Eisessiglösung liefert bei Gegenwart von Natriumacetat einen orangefarbigen krystallirten Körper, welcher bei Zusatz von conc. Schwefelsäure sich dunkelroth färbt, und beim Verdünnen mit Wasser in der ursprünglichen Farbe wieder ausfällt.

Mit β -Naphtochinon in Eisessiglösung entsteht eine braune gelatinöse Masse, welche nach einiger Zeit krystallinisch wird.

Beim Zusammenbringen von zwei Molekülen Benzil in Eisessiglösung mit einem Molekül essigsaurer Tetraamidodiphenyls fällt ein weisslich gelber Körper aus, der in Alkohol unlöslich, löslich in Eisessig ist. Sehr leicht löst er sich in Phenol auf, aus welchem Lösungsmittel er auf Zusatz von Eisessig krystallisiert. Derselbe ist ein Azin, welches bei 270° noch nicht schmilzt, sich weder sublimiren noch destilliren lässt, sondern dabei verkohlt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit glänzend fuchsinrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe der Lösung durch Roth und Orange in Gelb über und schliesslich fällt das Azin unverändert wieder aus. Beim vorsichtigen Verdünnen krystallisiert dagegen aus der schwefelsauren Lösung ein Sulfat in citronengelben Nadeln, und dieses Verhalten wurde zum Reinigen der Substanz verwerthet. Die Analyse ergab die nachfolgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C ₄₀ H ₂₆ N ₄
C	85.04	—	85.41 pCt.
H	4.95	—	4.63 >
N	—	9.98	9.96 >

Diesem Körper kommt somit die Constitutionsformel zu:



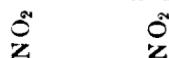
Aus den Eigenschaften des beschriebenen Tetraamidodiphenyls sowohl, sowie aus seiner Fähigkeit sich mit Orthodiketonen zu Diazinbasen zu condensiren, ergiebt sich, dass das neue Diphenylderivat seine vier Amidogruppen zu zwei in Orthostellung befindlichen Paaren geordnet enthält. Da nun dem als Ausgangsmaterial benutzten Benzidin bekanntlich¹⁾ die Stellung



zukommt, so müssen die beiden neu zugekommenen Amidogruppen in Orthostellung zu den schon vorhandenen getreten sein und es kommt daher dem neuen Körper die Constitution zu:



Dementsprechend ist auch das von Strackosch entdeckte und von uns als Ausgangsmaterial unserer Versuche benutzte Dinitrobenzidin constituit und es war somit vorauszusehen, dass, wenn es gelänge, die beiden von Benzidin herstammenden Amidogruppen aus diesem Körper zu eliminiren, ein neues, von den bisher bekannten verschiedenes, symmetrisches Metadinitrodiphenyl



erhalten werden würde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Es gelang uns bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen das Dinitrobenzidin glatt zu diazotiren und die entstandenen Diazo-gruppen durch Wasserstoff zu ersetzen.

¹⁾ G. Schultz, Ann. 174, 227.

Dinitrobenzidin wird mit conc. Schwefelsäure so lange verrieben, bis es sich vollständig gelöst hat und dann allmählig so viel Wasser unter fortwährendem Verreiben zugesetzt, bis die dunkelbraune Flüssigkeit in einen kaffeebraunen Brei des Sulfats sich verwandelt hat. Ein weiterer Wasserzusatz ist nun nicht mehr statthaft, weil sich alsdann die freie Base als rother Niederschlag abscheiden würde. Der Brei des Sulfats wird mit Eis kräftig abgekühlt und nun allmählig unter stetem Rühren festes Natriumnitrit in kleinen Portionen so lange hinzugefügt, bis aus der klar gewordenen Flüssigkeit auf Wasserzusatz sich nichts mehr ausscheidet.

Es wird nun die fünffache Menge absoluten Alkohols zugefügt und so lange gekocht bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet. Dann wird mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Dinitrodiphenyl abfiltrirt und gut gewaschen. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Symmetrisches *m*-Dinitrodiphenyl.

Das *m*-Dinitrodiphenyl ist ein gelb bis orange gefärbter Körper, welcher aus Alkohol und Eisessig in kleinen Nadelchen krystallisiert. Diese Nadeln zeigen unter dem Mikroskope Dichroismus. In heissem Benzol und Cumol ist der Körper leichter löslich als in Alkohol und Eisessig; er schmilzt bei 197—198°. Zur Analyse wurde der Körper zuerst aus Cumol unter Zusatz von Alkohol und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_5(NO_2)_2$
	I.	II.	
C	58.68	--	59.02 pCt.
H	3.25	--	3.28 >
N	--	11.68	11.39 >

Symmetrisches *m*-Diamidodiphenyl.

Die Reduction kann sowohl in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür, als auch mit Zinn und Salzsäure ausgeführt werden; die Ausbeuten sind bei beiden Methoden dieselben nur ist letztere als die einfachere vorzuziehen. Nach vollständiger Reduction, welche daran zu erkennen ist, dass sich eine Probe in Wasser klar löst, wird verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entzinnit und das Filtrat eingeengt. Es scheiden sich braune Krusten ab, die aus feinen Nadelchen bestehen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, aber beim Umkrystallisiren wieder unrein ausfallen. Um daher das Diamin im analysenreinen Zustande zu erhalten, wurde es in das Acetyl derivat übergeführt. Das scharf getrocknete Product wurde mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid längere Zeit erwärmt, dann Wasser zugesetzt und das ausgefallene Acetyl derivat abfiltrirt und gut gewaschen.

Das Diacetderivat des *m*-Diamidodiphenyls ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Essigsäureanhydrid, Benzol, Toluol und Cumol, leichter in Phenol und Eisessig. Aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisiert es in schönen bis zu einem Centimeter langen Nadeln aus, die aber immer etwas gefärbt sind. Am besten krystallisiert man es aus 50—60 prozentigem Alkohol um, doch ist auch hier eine schwache Färbung nicht zu vermeiden. Dieselbe ist aber belanglos, da sie weder einen Einfluss auf den Schmelzpunkt, der bei 257 bis 258° liegt, noch auf die Kohlenwasserstoffbestimmung übt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden			Ber. für $C_{12}H_8(NHC_2H_3O)_2$
	I.	II.	III.	
C	71.65	71.30	—	71.65 pCt.
H	6.44	6.46	—	5.97 "
N	—	—	10.53	10.44 "

Durch Kochen mit Schwefelsäure, welche mit ihrem Volum Wasser verdünnt ist, wird das Acetyl derivat rasch und leicht verseift.

Beim Erkalten krystallisiren schöne lange Nadeln des Sulfates aus.

Das Sulfat des *m*-Diamidodiphenyls ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heissem Wasser und Alkohol. Aus Wasser lässt es sich umkrystalliren und besitzt die Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}N_2H_2SO_4$.

	Gefunden	Berechnet
H_2SO_4	34.60	34.75 pCt.

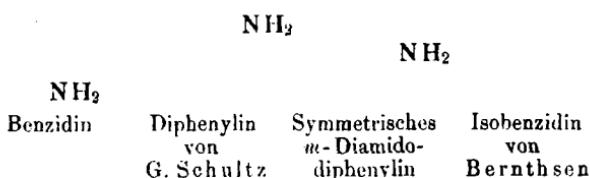
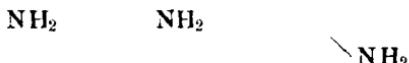
Wenn man die wässrige Lösung mit Alkalien behandelt, fällt die Base ölig aus. Dieselbe erstarrt erst nach einigen Tagen. Sie ist in Wasser schwer löslich, leicht aber in Aether. Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Salzsäure fällt das Chlorhydrat in schönen weissen Nadeln aus, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Bei Zusatz von Platinchlorid zu der alkoholischen Lösung fällt ein Doppelsalz in strohgelben Körnchen aus, die noch nicht über 270° schmelzen, und folgende Zusammensetzung haben:

	$C_{12}H_{12}N_2(HCl)_2PtCl_4$	
	Gefunden	Berechnet
Pt	32.62	32.74 pCt.

Bei der eminenten technischen Bedeutung des Benzidins war es von Interesse auch das Verhalten der von diesen neuen Isomeren sich ableitenden Azofarbstoffe kennen zu lernen. Wir haben daher das *m*-Diamidodiphenyl in der beim Benzidin üblichen Weise diazotirt und die erhaltene Diazoverbindung auf naphtionsaures Natrium einwirken lassen. Wir erhielten ein isomeres des Congoroth in orangerothen Blättchen, welche sich in Wasser mit rothgelber Farbe lösen. Diese Lösung färbt ungebeizte Baumwolle aus siedendem Seifenbade waschecht orange. Es gelang uns indessen nicht, eine auch nur annähernd so rasche und tiefe Färbung zu erzielen wie dies beim Congo-

roth der Fall ist. Wenn also auch das neue Amidodiphenyl Azokörper liefert, welche directe Affinität zur Pflanzenfaser besitzen, so hat es doch diese Eigenschaft in sehr viel geringerem Grade als das Benzidin. Diese directe Affinität zur Cellulose scheint also nicht nur mit dem Vorhandensein des Diphenylkernes im Molekül des Azofarbstoffes, sondern auch mit der relativen Stellung der beiden Azogruppen zu einander im Zusammenhang zu stehen.

Es sei uns gestattet zum Schlusse die bisher bekannt gewordenen Diamidodiphenyle übersichtlich zusammenzustellen:



Von dem letzteren¹⁾ ist unser *m*-Derivat seinem ganzen Verhalten nach sicher verschieden.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin,
im März 1887.

220. C. Wurster: Ueber die Einwirkung oxydirender Agentien auf Hühnereiweiss.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 28. März.]

Im Verlaufe meiner Untersuchung über die Fällung des Eier-Eiweisses und des Blut-Serums durch Wasserstoffsuperoxyd, mit 1 Procent Milchsäure und 1 Procent Kochsalz im Brütofen bei 37° C. habe ich versucht, den Sauerstoffverbrauch bei dem Uebergange des Hühnereiweisses in den Käse ähnlichen Körper, für welchen ich den Namen Eicasein vorschlagen möchte, quantitativ zu bestimmen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 420.