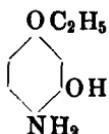


sehr leicht lösliche Salze. Die Lösungen dieser letzteren färben sich an der Luft schnell violettroth unter Bildung eines Farbkörpers, der aus viel heissem Alkohol in rothen Nadelchen krystallisiert, bei 257° schmilzt und sich in Säuren mit violettrother Farbe löst. Ob dieser Körper ein Chinonanilid oder eine complicirter zusammengesetzte Verbindung darstellt, soll erst die weitere Untersuchung ergeben. Die concentrirte Lösung des salzauren Salzes der Base giebt mit Platinchlorid kein Platindoppelsalz, sondern nur eine tief dunkelbraune Färbung; Eisenchlorid wirkt in derselben Weise ein.

Die Oxydation der Base mit einer Mischung von Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure scheint ein anderes Chinon zu liefern als das Amidodiäthylresorcin. Wir erhielten nach dem oben für dieses beschriebenen Verfahren bis jetzt nur Spuren desselben. Daraus könnte man schliessen, dass dem monoäthylirten Amidoresorcin die Constitution



zukommt, und dass aus ihm das bei der Oxydation leicht veränderliche Oxychinon gebildet wird. Wir hoffen bei geeigneter Abänderung der Oxydationsbedingungen dasselbe in besserer Ausbeute rein darstellen zu können und beabsichtigen auch das Para-Amidoresorcin selbst in Bezug auf sein Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln zu untersuchen.

Wir bemerken noch, dass wir Herrn Dr. K. Albrecht für vielfache freundliche Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit besten Dank schulden.

240. W. Pukall: Zur Kenntniss der Griess'schen Reaction in ihrer Anwendung auf Amidophenole und über einige Derivate des Orthobenzolazoresorcins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März 1887 von Hrn. W. Will.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist bereits darauf hingewiesen worden, dass die Darstellung und das Studium des aus dem *p*-Benzolazodiäthylresorcin erhaltenen Amidodiäthylresorcins zu dem Zwecke unternommen wurde, um durch Ersetzung der Amidogruppe in demselben durch einen Wasserrest zu einem Diäthyllderivat des Oxyhydro-

chinons zu gelangen. Von den beiden Wegen, die zu diesem Ziele führen konnten, versagte der durch die Diazoverbindung hindurchführende vollständig.

Wie die Untersuchungen von A. W. Hofmann¹⁾, Hollemann²⁾, Henry³⁾, Ladenburg⁴⁾, Griess und Caro⁵⁾, Rudolph⁶⁾ u. a. an verschiedenen Diaminen gezeigt haben, wirkt die salpetrige Säure auf Amidoverbindungen nicht immer in dem Sinne, dass mit Wasser in die entsprechenden Phenole umsetzbare Diazoverbindungen, sondern andere, beständige, stickstoffhaltige Producte entstehen. Nach Ladenburg⁷⁾ und Nietzki⁸⁾ ist die Einwirkung des genannten Agens auf die Diamine der Ortho- und Metareihe insofern charakteristisch, als bei den ersteren immer nur je ein Molekül in Reaction tritt unter Bildung von Verbindungen, die Griess⁹⁾ unter dem Namen Azimidoverbindungen zusammenfasst, während bei den letzteren stets je zwei Moleküle zu Körpern, welche dem Phenylenguanid analog constituir sind, zusammentreten. Die Paradiamine hingegen lassen sich nach Nietzki¹⁰⁾ analog den Monaminen in Diazoverbindungen verwandeln. Nach einem etwas modifirten Verfahren gelingt es indess auch, wie Griess¹¹⁾ gezeigt hat, die Metadiamine in Diazoverbindungen überzuführen.

Es sind indess auch Fälle bekannt geworden, wo die Griess'sche Reaction auf substituirte Monamine, namentlich aber auf Mono- und Diamidophenole resp. deren Aether angewandt, nicht in dem erwarteten Sinne verlief; wenigstens konnte aus dem Reactionsproduct durch Kochen mit Wasser das entsprechende Phenol nicht gewonnen werden. So erhielt Wroblewski¹²⁾ aus einigen substituirten Diazotoluolen beim Kochen mit Wasser keine Oxytoluole, sondern substituirte Kohlenwasserstoffe, Liebermann¹³⁾ beobachtete nach dem Kochen des Productes der Einwirkung der salpetrigen Säure auf β -Amidonaphthol nur eine harzige Masse, Post¹⁴⁾ konnte bei derselben Reaction

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 249.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1865, 557.

³⁾ Diese Berichte V, 200.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 1209; IX, 219.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 278.

⁶⁾ Diese Berichte XII, 1296.

⁷⁾ Diese Berichte IX, 219.

⁸⁾ Diese Berichte XII, 2237.

⁹⁾ Diese Berichte XV, 1878.

¹⁰⁾ l. c.

¹¹⁾ Diese Berichte XIX, 317.

¹²⁾ Diese Berichte VII, 1061.

¹³⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 235.

¹⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 68.

mit *o*-*p*-Diamidophenol lediglich eine vollständige Zersetzung des letzteren constatiren. Nietzki¹⁾ gelang es weder von dem Tetraoxäthyldiamidodiphenyl noch von einem Diamidodiäethylhydrochinon zu den entsprechenden Phenolen zu gelangen. Endlich bemühten sich Mühlhäuser²⁾, Magatti³⁾, Baessler⁴⁾ vergebens die Amidogruppe im Amidodimethylhydrochinon durch einen Wasserrest zu ersetzen. Auch führten die Versuche des Letzteren mit dem Tetramethoxydiamidodiphenyl ebensowenig zu dem gewünschten Resultat, als die neuerdings von Nietzki und Preusser⁵⁾ mit einem Diamidoxydiphenol angestellten.

Da viele der genannten Forscher es verschmäht haben, ihre bei dem Diazotirungs- und dem darauf folgenden Zersetzungspocess mit Wasser gemachten Beobachtungen mitzutheilen, und es nicht uninteressant schien, den Ursachen des Versagens einer so wichtigen und allgemein anwendbaren Reaction nachzuforschen, so habe ich, auf die Veranlassung des Hrn. Dr. W. Will hin, die Erscheinungen bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das *p*- und *o*-Amidodiäthylresorcin, das Reactionsproduct und die Zersetzungspoducte desselben beim Kochen mit Wasser einem näheren Studium unterzogen,

Die Methode der Darstellung grösserer Mengen von Paraamido-diäthylresorcin, sowie die Eigenschaften desselben sind schon in der vorhergehenden Abhandlung näher beschrieben worden.

Lässt man auf eine in Eis gekühlte saure Lösung von salzaurem oder schwefelsaurem Amidodiäthylresorcin (5 g Chlorhydrat) eine wässrige Lösung von Natriumnitrit (1.5 g) einwirken, so färbt sich die ganze Flüssigkeit momentan tief blau, welche Farbe indess schnell einem schmutzigen Dunkelbraun Platz macht. Nach dem Verdünnen und Erhitzen entweicht Stickstoff, während sich neben verhältnissmässig geringen Mengen eines eigenthümlich riechenden, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles braune harzige Massen in reichlicher Menge abscheiden. Letztere lösen sich zum Theil in Alkali. Die alkaliunlösliche Hauptmenge, aus der kein einheitlicher Körper isolirt werden konnte, wird von concentrirter Schwefelsäure leicht mit tief blauer Farbe aufgenommen. Schüttelt man die saure Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung sich vollzog, so lange sich noch etwas löst mit Aether und übersättigt die klare Lösung nach dem Verjagen des Aethers mit Alkali, so erhält man unter Gasentwicklung eine neue Menge des vorhin erwähnten flüchtigen Oeles und des Harzes, so dass

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 146 u. 150; Diese Berichte XII, 41.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 255.

³⁾ Diese Berichte XIV, 70.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2129; Inaug. Dissert. Berlin 1882, p. 83.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 2247.

angenommen werden muss, dass ein Theil der organischen Substanz als eigenthümliche Base an die Säure gebunden war.

Aus der in Alkali löslichen Substanz konnten durch Behandlung der ätherischen Lösung mit Kalkwasser oder Bleiacetat und Wieder-ausfällen der gelösten organischen Materie nur ganz geringe Mengen eines in feinen Blättchen krystallisirenden Körpers, welcher constant bei 54.5° schmilzt, isolirt werden. Durch Zusatz einer geringen Menge Zinnchlorür zu der Lösung des Amidodiäthylresorcins in überschüssiger verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wurde die Verbarzung zwar aufgehoben, aber es konnte auch hier nach der Zersetzung mit Wasser ausser dem neutralen, flüchtigen Oel kein einheitliches Product erhalten werden; es fanden sich auch in diesem Ealle kleine Mengen der Substanz nach dem Kochen an die Säure gebunden vor.

Die reine Diazoverbindung, welche nach einem sogleich zu beschreibenden Verfahren erhalten wurde, gab bei der Zersetzung mit Wasser oder verdünnten Säuren mit oder ohne Zusatz von wenig Zinnchlorür oder von anderen schwach reducirend oder oxydirend wirkenden Agentien im Wesentlichen dieselben Producte.

Diazodiäthylresorcinchlorid, $C_6H_3(O\ C_2H_5)_2N_2Cl$.

Deutete die Blaufärbung d. h. die Bildung des Chinonanilids in der sauren Lösung des Amidodiäthylresorcins durch die salpetrige Säure einerseits darauf hin, dass durch die letztere Oxydation bewirkt, dass die Diazoverbindung vielleicht garnicht oder nur in geringer Menge gebildet werde, so führte andererseits die Beobachtung, dass Brom auf die wässrige Lösung der Salze der Base lediglich oxydirend wirkt, während in Eisessig ein schönes Bibromderivat in fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden konnte, zu der Annahme, dass die leichte Oxydation in beiden Fällen durch die Gegenwart von Wasser herbeigeführt werde. Man liess daher zunächst in Eisessig, dann in absolutem Alkohol in der Kälte salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure) einwirken und endlich, da der Erfolg auch hier ausblieb, in absolutem Aether. Da das Chlorhydrat der Base von letzterem nicht aufgenommen wird, so ist es zweckmässig, dasselbe fein zu pulvern und unter Umröhren Salpetrigsäureanhydrid darauf wirken zu lassen. Die Substanz bläht sich zunächst stark auf, ohne ihre Farbe zu ändern und sinkt dann, nachdem sie eine hell-grüne Farbe angenommen hat, als harte grobkristallinische Masse zu Boden. An dieser Stelle ist die Operation zu unterbrechen, denn bei fernerem Einleiten von Salpetrigsäuregas verschwindet die Substanz allmählich, indem sie wahrscheinlich in Gestalt von Nitro- oder Nitrosoverbindungen von dem Aether aufgenommen wird. Man wäscht die kristallinische Masse, die nur bei Temperaturen, die 0° wenig übersteigen, beständig ist, mit absolutem Aether, presst zwischen Fliess-

papier ab und trocknet über Schwefelsäure. Alle diese Operationen sind in der Kälte auszuführen. Die trockene Substanz ist braun, schmilzt bereits bei Zimmertemperatur unter Stickstoffentwicklung und zeigt, auch bei raschem Erhitzen, keine explosiven Eigenschaften. Zwei in der Kälte abgewogene Proben des Rohproducts wurden in einem Raume, dessen Temperatur 0° C. betrug, mit auf diese Temperatur abgekühltem Bleichromat gemischt und vorsichtig der Verbrennung unterworfen. Wie unter diesen Umständen zu erwarten stand, gaben die Analysen nur annähernd stimmende Zahlen, aus denen indess, namentlich aus dem Stickstoffgehalt, ersichtlich ist, dass die Diazoverbindung vorlag.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_3(OCH_2H_5)_2N_2Cl$	Gefunden	
C_{10}	52.51	49.95	— pCt.
H_{13}	5.68	6.63	— »
N_2	12.25	—	11.05 »
Cl	15.53	—	— »
O_2	14.03	—	— »
	100.00		

Der Körper löst sich sehr leicht in Wasser mit grünlich gelber Farbe und entwickelt beim Erhitzen mit demselben Stickstoff. Die Zersetzungspoducte hingegen sind dieselben, wie die bereits beschriebenen. Platinchlorid färbt die concentrirte wässrige Lösung zunächst stark dunkelbraun; erst nach einiger Zeit setzen sich geringe Mengen eines sehr unreinen krystallinischen Niederschlags ab. Durch Versetzen mit einer wässerigen Lösung von Resorcin und Uebersättigen mit Alkali entsteht eine tief rothgelb gefärbte Lösung, aus welcher Säuren einen schönen, carminrothen Azofarbstoff fällen, dessen Beschreibung weiter unten gegeben werden wird. Die Reaction ist so scharf, das auch die geringsten Mengen der Diazoverbindung in wässriger Lösung damit nachgewiesen werden können. Alkalien zersetzen die Lösung des Diazokörpers schon in der Kälte unter Abscheidung braunen Harzes und des neutralen Oeles.

Da das zuletzt erwähnte Zersetzungspoduct bei jeder Zersetzungsoperation, namentlich beim Erhitzen der wässrigen Lösung der Diazoverbindung mit etwas verdünntem Alkali, in kleiner Menge auftrat, so wurde es gesammelt und durch Destillation gereinigt, wobei die geringe Menge Flüssigkeit zwischen 222—229° als ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, das in einer Kältemischung zwar etwas dickflüssiger wurde, aber nicht erstarrte, überging. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel des Diäthylresorcins stimmen:

	Berechnet für C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₅) ₂	Gefunden	
C ₁₀	72.28	71.69	71.83 pCt.
H ₁₄	8.43	8.48	8.63 >
O ₂	19.29	—	— >
		100.00	

Zum Vergleiche mit diesem Körper wurde das zuerst von Barth und Senhofer¹⁾ beschriebene Diäthylresorcin dargestellt.

Diäthylresorcin, C₆H₄(OC₂H₅)₂.

15 g Resorcin wurden mit 15.2 g Kalihydrat und 42.4 g Jodäthyl in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction am Rückflusskühler gekocht. Das von dem in verdünntem Alkali schwerlöslichen Monoäthylresorcin nur sehr schwierig ganz zu befreieende Reactionsproduct wurde dann noch einmal mit der Hälfte der angegebenen Mengen Jodäthyl und Aetzkali der Aethylirung unterworfen. Nach dem Verjagen des Alkohols hinterblieb ein Oel, welches in Aether aufgenommen und einige Zeit mit verdünntem Alkali geschüttelt wurde. Der vom Aether getrennte Rückstand wurde alsdann getrocknet und fractionirt, wobei die weitaus grösste Menge zwischen 228 und 230° C. als farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit überging. Die Analyse ergab:

	Berechnet für C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₅) ₂	Gefunden	
C ₁₀	72.28	72.37	pCt.
H ₁₄	8.43	8.79	>
O ₂	19.29	—	>
		100.00	

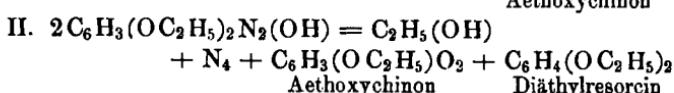
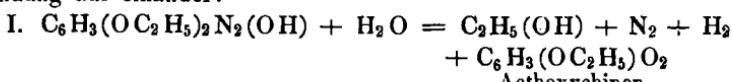
Der Körper ist ausserordentlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, wird in einer Kältemischung dickflüssig aber nicht fest und besitzt einen höchst charakteristischen, unangenehmen Geruch. Der Siedepunkt wird von Barth und Senhofer²⁾ zu 235—236° angegeben, konnte indess bei sorgfältiger Fractionirung immer nur als zwischen 228—230° liegend beobachtet werden. Salpetrige Säure, sowie solche enthaltende Salpetersäure wirken auf die ätherische Lösung der Substanz unter lebhafter, bald verschwindender Grünfärbung der Lösung ein. Eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid greift das Oel nicht an. Alle diese Eigenschaften, namentlich auch der nicht zu erkennende Geruch kommen dem oben beschriebenen, bei der Zersetzung der Diazoverbindung erhaltenen neutralen Oele in demselben Maasse zu, so dass über die Identität beider kein Zweifel aufkommen konnte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 122.

²⁾ L.c.

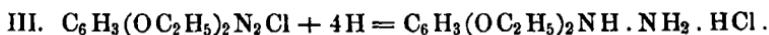
Die Beobachtung, dass bei der Zersetzung der Diazoverbindung mit Wasser oder verdünnten Säuren stets eine kleine Menge der organischen Substanz als an die vorhandene Säure gebunden sich vorfand, führte zu der Vermuthung, dass durch irgend welche reducirende Einflüsse ein Theil des Diazokörpers in die ihm entsprechende Hydrazinverbindung übergeführt werde. Alle Versuche aber nach dem von E. Fischer¹⁾ für die Darstellung des Phenylhydrazins aus Diazobenzol angegebenen Verfahren, die dem Diazodiäthylresorcin entsprechende Hydrazinverbindung zu isoliren, scheiterten an der leichten Zersetzunglichkeit dieser Base und der leichten Löslichkeit ihrer Salze im Wasser. Versetzt man die nach dem erwähnten Verfahren erhaltene klare schwefelsaure oder salzaure Lösung derselben mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, so scheiden sich unter Gasentwickelung und Auftreten des charakteristischen Geruchs nach Diäthylresorcin alsbald harzige Massen aus. Zersetzt man indess die Salze in Gegenwart von Resorcin mit Alkali, so entsteht eine dunkel gelbrothe Färbung, aus welcher Säuren einen Farbstoff fällen, welcher mit dem aus der Diazoverbindung durch Condensation mit Resorcin entstehenden Azokörper identisch zu sein scheint. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bei der Abscheidung der Hydrazinverbindung der Diazokörper zurückgebildet wird.

Obwohl nun auf Grund dieser Beobachtungen sich noch keineswegs eine stichhaltige Aufklärung der Processe, welche bei der Zersetzung der Diazoverbindung des Amidodiäthylresorcins mit Wasser sich vollziehen, geben lässt, so ist doch die Wahrscheinlichkeit, dass dieselben gleichzeitig aus Oxydations- und Reductionsvorgängen bestehen, eine sehr grosse. Für die ersten sprechen die stark reducirenden Eigenschaften der Diazoverbindung, welche wie das Amidodiäthylresorcin, wahrscheinlich das Bestreben hat, sich unter Abspaltung einer Aethylgruppe und des Diazoestes in das Aethoxychinon zu verwandeln, für die letzteren das Vorhandensein einer basischen Verbindung unter den Zersetzungsp producten, welche ihren Reactionen nach nichts weiter ist, als die durch Reduction des Diazokörpers entstandene Hydrazinbase. Die Oxydation kann in zweierlei Weise vor sich gehend gedacht werden; einmal mit Hülfe eines Moleküls Wasser, im anderen Falle durch die Wirkung je zweier Moleküle der Diazoverbindung auf einander:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 78.

Das nach diesen beiden Gleichungen gebildete, in siedendem Wasser ohnehin wenig beständige Aethoxychinon kann sich nun leicht unter Einfluss des Wassers in Hydrochinon resp. Chinhydrion verwandeln oder vielleicht auch sich mit noch unzersetzter Diazoverbindung zu complicirten verharzten, stickstoffhaltigen Producten verbinden. Der nach Gleichung I frei werdende Wasserstoff aber könnte das Auftreten der basischen, d. h. der Hydrazinverbindung, welche nur an Säuren gebunden beständig ist, erklären:



Gleichung II macht die Bildung des substituirten Kohlenwasserstoffs, des Diäthylresorcins neben Chinon wahrscheinlich. Dass auch die Hydrazinverbindungen durch gelinde Oxydation in Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können, ist bekannt¹⁾. Auch die geringe Menge abgespaltenen Aethylalkohols ist im Stande, reducirend auf die noch unzersetzte Diazoverbindung einzuwirken.

Indessen ist, wie bereits bemerkt, das bis jetzt gesammelte Material noch zu dürftig, um eine endgültige Entscheidung der gesammelten, sich an den vorgeführten Process knüpfenden Fragen herbeizuführen; der Zweck dieser Mittheilung kann daher nur der sein, die Aufmerksamkeit auf diese Dinge hinzu lenken.

Tetraäthyldiresorciu, $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Da die Vermuthung nahe lag, dass sich bei der Zersetzung des Diazodiäthylresorcins mit Wasser event. ein Derivat des Diresorcins bilden könnte, so wurde, obwohl in diesem Falle wohl nur ein dem bekannten Diresorcin Isomeres zu erwarten war, doch der, meines Wissens noch unbekannte, Tetraäthyläther des gewöhnlichen Diresorciins zur Vergleichung mit den aus der Diazoverbindung gewonnenen neutralen Producten dargestellt.

2 g Diresorcin wurden mit 2 g Kalihydrat und 5.6 g Jodäthyl in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction am Rückflusskühler erhitzt. Die Ausbeute an neutralem Aether ist auch hier wieder eine viel lohnendere, wenn man das vom Jodkalium befreite Reactionsproduct noch einmal mit der halben Menge Kalihydrat und Jodäthyl kocht. Nach dem Vertreiben des Alkohols schüttelt man die in Aether gelöste Substanz so lange mit verdünntem Alkali, als dasselbe, mit einer Säure versetzt, noch einen erheblichen Niederschlag hervorbringt. Der vom Aether befreite zähflüssige Rückstand erstarrt alsbald krystallinisch. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man den Körper rein in

¹⁾ E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 101; Baeyer, diese Berichte XVIII, 89; Zincke, diese Berichte XVIII, 786.

schönen, grossen, farblosen Blättern, deren Schmelzpunkt bei 110° gefunden wurde. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{12}H_6(O C_2H_5)_4$	Gefunden
C_{20} 72.72	72.69 pCt.
H_{26} 7.88	8.14 »
O_4 19.40	—
100.00	

Die Substanz löst sich leicht in Aether, ist aber fast unlöslich in kaltem Alkohol; ganz unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Diäthylresorcinparaazoresorcin,
 $C_6H_3(O C_2H_5)_2N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Zum Beweise dafür, dass die oben beschriebene Diazoverbindung wirklich vorlag, und zur besseren Charakterisirung derselben wurde die Eigenschaft der Diazokörper, sich mit Phenolen leicht zu Azofarbstoffen zu vereinigen, benutzt. Man vermischte zu diesem Zwecke die wässrige Lösung des Diazodiäthylresorcins mit einer eben solchen von Resorcin (auf 1 g des Diazochlorids ca. 0.5 g Resorcin). Die Flüssigkeit verändert sich äusserlich nicht, auch Natriumacetat ruft keine Veränderung hervor. Erst auf Zusatz von Aetzalkalien fällt sofort ein grünbrauner Niederschlag, der sich im Ueberschuss leicht mit prachtvoll gelb- bis braunrother Farbe auflöst — eine Reaction, auf deren Schärfe hinzuweisen sich bereits an anderer Stelle Gelegenheit bot. Man kann sich mit Hülfe derselben auch leicht überzeugen, dass das Diazodiäthylresorcin auch in wässriger Lösung mit salpetriger Säure gebildet wird. Der stark verunreinigte Farbstoff aber, den man aus einer solchen Lösung gewöhnlich erhält, deutet auf nicht unerhebliche Nebenreactionen hin. — Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung des Farbstoffes einen voluminösen, schön carminrothen Niederschlag, der zur Reinigung zweckmässig noch einmal in stark verdünntes Alkali eingetragen wird, wobei kleine Mengen ungelöst bleiben. Man erhält aus wenig Alkohol lebhaft grün schillernde, kurze, derbe Prismen, deren Schmelzpunkt bei 193.5° liegt und die beim Zerreissen ein dunkelbraunrothes Pulver liefern. Fällt man dagegen die Lösung in viel Alkohol mit Wasser oder die stark verdünnte Lösung in Alkali mittelst Kohlensäure, so gewinnt man den Farbstoff in kleinen rothbraunen Nadelchen, deren Schmelzpunkt unverändert ist, die aber den erwähnten Lichteffect nicht hervorrufen. Der Körper ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkali, Alkohol und Aether. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3(OCH_3)_2N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$		
C_{16}	63.57	63.21 pCt.
H_{18}	5.96	6.19 >
N_2	9.27	9.67 >
O_4	21.20	— >
	100.00	

Da die Ausbeute an Farbstoff der berechneten Menge ziemlich nahe kam, so geht daraus hervor, dass das Paradiazodiäthylresorcinchlorid in ziemlich reinem Zustande vorlag.

Derivate des Orthobenzolazoresorcins.

In der vorhergehenden Abhandlung ist bereits darauf hingewiesen worden, dass unter den Producten der Aethylirung des von den Disazoverbindungen befreiten, sonst aber nur oberflächlich gereinigten Parabenzolazoresorcins zwei Körper in kleinen Mengen aufgefunden wurden, deren Analyse ergab, dass sie aus einem zweiten Mono- und einem zweiten Diäthylderivat eines Benzolazoresorcins bestanden. Obwohl die Theorie zwei Monoäthylderivate des Parabenzolazoresorcins anzeigt, so ist nach ihr doch nur ein Diäthyläther möglich. Der neue Monoäthyläther ging aber beim weiteren Aethyliren glatt in das neu aufgefundene Diäthylderivat über, und beide erwiesen sich somit als die Abkömmlinge eines dem bekannten Paraderivat isomeren, neuen Benzolazoresorcins. Die zahlreichen Untersuchungen¹⁾ über die Stellung der Azogruppe im ein- und mehrfach durch Amido- oder Hydroxylgruppen substituirten Benzolring haben keinen Zweifel darüber gelassen, dass der Diazorest überall da in die Parastellung zu einer Amido- oder Hydroxylgruppe eintritt, wo dieselbe noch nicht durch eine andere Gruppe in Anspruch genommen worden ist. Nichtsdestoweniger sind aber auch solche Phenole oder Amidoverbindungen, in denen die Parastellung bereits von anderen Gruppen besetzt worden ist, im Stande, mit derselben Leichtigkeit Azofarbstoffe zu erzeugen, wie die mit freier Parastellung. In diesem Falle wählt der Diazorest die Orthostellung zu einem Hydroxyl oder einer Amido-Gruppe. Ausnahmen von dieser Regel sind bisher nicht bekannt geworden, namentlich auch solche nicht, wo die Azogruppe trotz der freien Parastellung im Benzolring neben der Para- auch die Orthostellung zum Eintritt wählte, obwohl Liebermann¹⁾ die Ansicht ausgesprochen hat, dass bei der Darstellung vieler Azokörper neben dem Hauptproducte Isomere in kleiner Menge

¹⁾ C. Liebermann, Diese Berichte XVI, 2864. — R. Meyer und H. Kreis, Diese Berichte XVI, 1332. — Nölling und Kohn, Diese Berichte XVII, 351. — Liebermann und Kostanecki, Diese Berichte XVII, 130. — Nölling und O. N. Witt, Diese Berichte XVII, 77. — Griess, Diese Berichte XVII, 338.

entstehen können, bei welchen dann die Azogruppe eine andere als die Parastellung innehaben müsste. Ein solcher Fall scheint hier vorzuliegen. Dass der isomere Farbstoff in der That nur in kleiner Menge in dem Rohproduct vorhanden gewesen sein kann, beweist die Ausbeute an dem neutralen Aether. Bei der Verarbeitung von ca. 700 g des rohen Benzolazoresorcins wurden etwa 35 g jener Substanz gewonnen. Da nun bisher noch kein einziger Fall bekannt geworden ist, wo der Diazorest in die Metastellung eingriff, so liegt die Annahme nahe, dass die sofort zu beschreibenden Aether die Aethylderivate eines Orthobenzolazoresorcins sind, worauf auch das Verhalten der aus dem Diäthylderivat durch Reduction gewonnenen Amidoverbindung in manchen Beziehungen hinzudeuten scheint. Einen positiven Beweis für die Orthostellung der Azogruppe beizubringen ist bisher ebenso wenig gelungen, wie die Abscheidung und Reindarstellung des Orthobenzolazoresorcins selbst.

Orthobenzolazomonoäthylresorcin,
 $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_3(OH)(OC_2H_5)$.

Zur Gewinnung dieses Körpers nimmt man das vom Alkohol und dem nach einmaligem Kochen mit Jodäthyl und Kalilauge beim Erkalten meist auskristallisirenden Parabenzolazomonoäthylresorcin befreite Aethylirungsproduct des rohen Benzolazoresorcins mit Aether auf, wäscht mit Wasser und darauf mit verdünntem Alkali. Die fast schwarz gefärbte Lösung des ersten Auszugs wird mit Säuren zerlegt und mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdunsten des letzteren hinterbleibt eine zähe, harzige Masse, welche mit viel stark verdünntem Alkohol (etwa 40 procentig) in der Kälte ausgezogen wird. Aus der stark getrübten, vom Ueberschusse des Alkohols befreiten oder mit Wasser versetzten Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit carminrothe Flocken ab, die aus feinen, verfilzten Krystallnadeln bestehen. Diese werden von der Mutterlauge getrennt und aus ganz verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so die Substanz schliesslich in schönen, carminrothen, glänzenden Krystallnadeln, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzen und bei 150° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf ein monoäthylirtes Benzolazoresorcin stimmen:

Berechnet für $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_3(OC_2H_5)(OH)$		Gefunden
C_{14}	69.42	69.28 pCt.
H_{14}	5.78	5.97 »
N_2	11.57	11.76 »
O_2	13.23	— »
	100.00	

Der Körper ist ausserordentlich leicht löslich in Alkohol und Aether und, im Gegensatz zum Parabenzolazomonoäthylresorcin, auch in Alkalien, aber unlöslich in Wasser. Die alkalische Lösung ist tief dunkel braunroth gefärbt, genau wie die des rohen Benzolazoresorcins, ebenso die in Alkohol. Da das Kali oder Natronsalz des reinen Parabenzolazoresorcins sich in Wasser mit hell rothgelber Farbe löst, ebenso der reine Farbstoff in Alkohol, so entbehrt die Annahme, dass das isomere Orthobenzolazoresorcin die bezeichnete Färbung der Lösungen des Rohproductes bedingt, wohl nicht einer gewissen Berechtigung. Es ist in der vorhergehenden Abhandlung bereits darauf hingewiesen worden, dass das Parabenzolazoresorcin sich durch das in wenig absolutem Alkohol schwer lösliche Kalisalz leicht rein erhalten lässt und dass das in dem genannten Lösungsmittel leicht lösliche Kalisalz des isomeren Orthoderivates in der Mutterlauge verbleibt. Es besteht in Folge dessen kaum ein Zweifel, dass bei Anwendung genügend grosser Quantitäten des Rohfarbstoffs das Orthobenzolazoresorcin sich auf diesem Wege wird rein erhalten lassen.

Durch weitere Aethylirung geht das Orthobenzolazomonoäthylresorcin glatt über in

Orthobenzolazodiäthylresorcin,
 $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_3(O C_2H_5)_2$.

Dieser Körper ist, sofern die Aethylirung mit dem rohen Benzolazoresorcin vorgenommen wird, ein steter Begleiter des isomeren Parabenzolazodiäthylresorcins. Die Trennung beider von einander ist nicht eben leicht. Sie gelingt am besten durch Lösen des Gemisches der beiden neutralen Aether in Alkohol oder wenig Eisessig und schnelles Abkühlen unter Vermeidung jeder Erschütterung der Flüssigkeit. Aus der letzteren schiesst dann fast reines Parabenzolazodiäthylresorcin an. Wird dann die Mutterlauge schnell abgegossen, so setzt sie alsbald eine grössere Quantität der Orthodiäthylverbindung in schönen rubinrothen Täfelchen ab. Man krystallisiert aus wenig Eisessig und schliesslich aus wenig absolutem Alkohol um. Man erhält die Substanz dann in prachtvollen grossen, glänzenden Tafeln, welche denen des Azobenzols sehr ähnlich sehen, bei 90° schmelzen und aus ätherischer Lösung bei langsamem Verdunsten in beliebiger Grösse erhalten werden können. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_3(O C_2H_5)_2$		
C_{18}	71.11	71.26 pCt.
H_{18}	6.66	6.70 >
N_2	10.37	10.77 >
O_2	11.86	— >
	100.00	

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löst sich aber leicht in Aether, heissem Alkohol und Eisessig, aus welch' letzteren Lösungsmitteln er sich beim Erkalten fast vollständig wieder abscheidet.

Orthoamidodiäthylresorcinchlorhydrat,
 $C_6H_3(O\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

Unterwirft man das *o*-Benzolazodiäthylresorcin in derselben Weise wie die isomere Paraverbindung mittelst Zinnchlorür und Salzsäure der Reduction, so gesteht die klare Flüssigkeit nach dem Verjagen des zur Lösung des Azokörpers benutzten Alkohols und nach dem Erkalten zu einem aus farblosen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Man saugt ab und löst die Krystalle in warmem Wasser, das mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung vermischt wird. Nach dem Filtriren und Versetzen mit concentrirter Salzsäure scheidet sich der Körper fast vollständig in schönen, farblosen Nadeln wieder ab. Dieselben bestehen aus reinem Orthoamidodiäthylresorcinchlorhydrat, welche Verbindung auf diese Weise in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden kann. In den Mutterlaugen ist das abgespaltene Anilin leicht nachweisbar. Die beschriebenen Krystalle verkohlen bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen und färben sich an feuchter Luft leicht roth bis braun, lassen sich aber, vor Luftzug geschützt, bei gelinder Wärme unzersetzt trocken erhalten. Sie lösen sich leicht in Wasser und können daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden werden. Die wässerige Lösung oxydirt sich leicht an der Luft unter Rothfärbung. Platinchlorid färbt die Lösung schmutzig braun, ohne ein Doppelsalz abzuscheiden, Eisenchlorid, rothes Blutlaugensalz, verdünnte Chromsäuremischung rufen schmutzig braune Niederschläge hervor. Wässerige oder kohlensaure Alkalien trüben die Lösung unter allmählicher Abscheidung eines rothen Niederschlages. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_6H_3(O\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Cl 16.32	16.24 pCt.

Orthoamidodiäthylresorcin, $C_6H_3(O\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$.

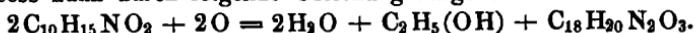
Zur Abscheidung der in feuchtem Zustande äusserst leicht veränderlichen freien Base wird die wässerige Lösung des reinen salzsauren Salzes mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit Kalkwasser oder kohlensaurem Natron gefällt. Die ganze Flüssigkeit füllt sich alsbald mit schönen, farblosen, flimmernden Krystallblättchen, welche abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und an einem vor Luftzug geschützten Orte in gelinder Wärme getrocknet werden. Die Krystalle färben sich dann nur wenig bräunlich, schmelzen bei 124° und lassen sich in diesem Zustande beliebig lange aufbewahren. Sie

besitzen ebenso stark basische Eigenschaften wie das *p*-Amidodiäthylresorcin und geben mit Mineralsäuren schöne in Wasser etwas weniger leicht lösliche Salze als die der isomeren Paraverbindung. Die Base löst sich leicht in Alkohol und Aether ist aber unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
	für $C_6H_3(OCH_2)_2NH_2$	
C_{10}	66.29	66.16 pCt.
H_{15}	8.28	8.56 >
N	7.73	7.89 >
O_2	17.70	—
	100.00	

Oxydationsproduct des Orthoamidodiäthylresorcins,
 $C_{18}H_{20}N_2O_3$.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass bei den Versuchen zur Abscheidung der freien Base aus dem Chlorhydrat mit wässerigen Alkalien, selbst mit Kalkwasser und kohlensaurem Natron, ohne die Gegenwart von Schwefelwasserstoff, theilweise Oxydation unter Bildung eines rothen, flockigen Niederschlags stattfinde. Diese Oxydation wird wesentlich unterstützt und glatt zu Ende geführt, wenn man einen Luftstrom während ca. 1—2 Stunden durch die Flüssigkeit hindurchtreibt. Der voluminöse rothe Niederschlag ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol vollkommen rein und bildet dann schöne, tief braunroth gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 207° gefunden wurde. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Substanz konnte nur auf diese Weise erhalten werden; alle schwachen Oxydationsmittel, selbst rothes Blutlaugensalz rufen eine weitgehendere Zersetzung des Amidokörpers hervor. Die Analyse ergab, dass diese Verbindung dem an anderer Stelle beschriebenen Oxydationsproduct des Paraamidodiäthylresorcins nur insofern analog ist, als die Bildung des Farbkörpers durch Zusammentritt zweier Moleküle der Base unter Austritt von Alkohol und vier Atomen Wasserstoff stattgefunden hat. Eine Abspaltung von Ammoniak unter Aufnahme von einem Atom Sauerstoff ist dagegen unterblieben. Der Process kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Die Analyse lieferte folgende Zahlen, die sich am besten auf die Formel $C_{18}H_{20}N_2O_3$ vereinigen lassen.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_3$	Gefunden
C_{18}	69.23	69.32
H_{20}	6.41	6.42
N	8.97	—
O_3	15.39	—
	100.00	

Die Substanz löst sich leicht in heissem Alkohol und Aether, ist aber ganz unlöslich in Wasser und Alkalien. Verdünnte Säuren nehmen selbst beim Kochen nur ganz geringe Quantitäten des Farbkörpers auf und färben sich roth. Concentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit tief braunrother Farbe, die durch Zusatz von mehr Säure in tief Blau und schliesslich in Blaugrün übergeht. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser erfolgt der Farbenwechsel in umgekehrter Richtung. Die Substanz ist ungemein beständig. Sie sublimirt zum Theil unzersetzt und wird selbst von concentrirter wässriger Kalilauge in der Siedehitze nicht angegriffen. Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff und schwefelige Säure, entfärben die alkoholische Lösung zwar vorübergehend; beim Zutritt von Luft wird die ursprüngliche Substanz jedoch schnell regenerirt.

Ein eingehenderes Studium dieses interessanten Körpers musste indess Angesichts des geringen zu Gebote stehenden Materials einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Ich will nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass die beschriebene Substanz in manchen Beziehungen Analogien mit den von Th. Zincke und Hebebrand¹⁾ aus Orthoamidophenol und einem aus Orthokresol erhaltenen Amidokresol, welches die Hydroxyl- und Amidogruppe in der Orthostellung enthielt, durch Oxydation mit Benzochinon gewonnenen Farbkörpern zeigt. Indess besitzen jene Substanzen noch deutlich basischen Charakter und entwickeln beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien Ammoniak. Dem vorliegenden Körper können basische Eigenschaften kaum noch zugeschrieben werden, auch greift ihn verdünntes oder concentrirtes Alkali nicht an.

Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Orthoamidodiäthylresorcinchlorhydrat.

Die Diazotirung des salzsäuren Orthoamidodiäthylresorcin auf die beim Paraamidodiäthylresorciu ausführlich beschriebene Weise verläuft nicht ganz so glatt, wie bei dem letzteren, gleichwohl aber wird die Diazoverbindung gebildet. Das grau gefärbte krystallinische Reactionsproduct ist bei gewöölicher Temperatur beständig, löst sich leicht in Wasser zu einer grünlich-gelben Auflösung und zersetzt sich beim raschem Erhitzen unter leichtem Verpuffen. Da die Verbindung indess nie frei von kleinen Mengen des salzsäuren Amidodiäthylresorcin erhalten werden konnte, so musste eine Analyse unterbleiben. Durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Gemisches mit Salzsäure kann das unangegriffene Chlorhydrat leicht wiedergewonnen werden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 60.

Diäthylresorcinorthoazoresorcin,
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Vermischt man die wässerige saure oder neutrale Lösung des Diazokörpers mit wässriger Resorcinslösung, so ist äusserlich keine Veränderung wahrzunehmen. Erst auf Zusatz von Alkali fällt ein schmutzig graubrauner Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit prachtvoll carminrother Farbe klar auflöst. Salzsäure ruft den erwähnten missfarbenen Niederschlag wieder hervor. Derselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen, schwach rothgelb gefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 182.5° gefunden wurde. Die Analyse bestätigte die Annahme, dass ein mit dem aus Paradiazodiäthylresorcin und Resorcin gewonnenen isomerer Azokörper vorliegt:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$		
C ₁₆	63.57	63.29 pCt.
H ₁₈	5.96	6.16 »
N ₂	9.27	9.33 »
O ₄	21.20	—
	100.00	

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether mit schwach braunrother Farbe und ist unlöslich in Wasser. Von concentrirtem Alkali wird sie leicht unter Rothgelbfärbung desselben aufgenommen. Erst beim Verdünnen schlägt diese Färbung in ein prachtvolles Carminrot um. Die gute Ausbeute an diesem Farbstoff bewies, dass der weitaus grösste Theil des salzauren Orthoamidodiäthylresorcins in die Diazoverbindung übergeführt war. Man erhält diesen Farbstoff übrigens auch — wenn auch weniger rein — wenn man in wässriger Lösung diazotirt und mit Resorcin und Alkali behandelt.

Die Versuche, das Orthodiazodiäthylresorcin durch Kochen mit Wasser in das entsprechende Phenol überzuführen und somit die Constitution dieser Reihe von Verbindungen endgültig aufzuklären, führten zu keinem Resultat. Zwar entweicht reichlich Stickstoff, die Harzbildung ist nur gering, aber es konnte doch kein einheitliches Product isolirt werden, namentlich da mir nur geringe Mengen des Orthoamidodiäthylresorcins zu Gebote standen. Wasserdämpfe treiben aus der Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung der Diazoverbindung vorgenommen wurde, geringe Mengen eines in Wasser mit gelber Farbe löslichen, geruchlosen Körpers über, der an ein Chinon erinnerte. Die Versuche, ein solches durch vorsichtige Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure zu erhalten, blieben indess ohne Erfolg.

Aus der vorstehenden Untersuchung geht somit hervor, dass in Bezug auf die Anwendung der Griess'schen Reaction auf das Para-

und Orthoamidodiäthylresorcin zum Ersatz der Amido- durch Diazo-gruppen keineswegs ein Ausnahmefall von der allgemeinen Regel vor-liegt, sondern dass die Ursachen des Misslingens der vollständigen Durchführung derselben in der Umsetzung der Diazoverbindungen mit Wasser, welche durch gleichzeitig nebenherlaufende Oxydations- und Reductionsvorgänge beeinflusst wird, zu suchen sind. Es ist gezeigt worden, dass die Bildung der Diazoverbindungen nicht nur bei Aus-schluss, sondern auch bei Gegenwart des Wassers, wenn in letzterem Falle auch unter gleichzeitiger Entstehung zahlreicher Nebenprodukte, stattfindet.

241. W. Müller-Erzbach: Die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von der Temperatur.

[Vorläufige Mittheilung.]
(Eingegangen am 31. März.)

Wenn man für eine beliebige Temperatur t_1 aus dem Dampfdruck von chemisch gebundenem Wasser die Temperatur t_2 ermittelt, für welche unverbundenes Wasser dieselbe Spannung besitzt, so sehe ich in $t_1 - t_2$ den Maassstab für die Festigkeit der chemischen Ver-bindung des Wassers. Bei allen bisher darauf untersuchten festen Salzen nimmt der Werth $t_1 - t_2$ mit steigender Temperatur ab, bei den wässrigen Lösungen der Salze wächst er dagegen bis 100° um einen geringen Betrag sowohl nach den Untersuchungen ihres Dampfdrucks von Wüllner als auch nach den späteren von Tam-mann. Eine ähnliche Zunahme zeigt sich bei der verdünnten Schwefel-säure. Regnault fand die relative Spannung derselben innerhalb der Temperaturgrenzen von $5-35^{\circ}$ ganz unregelmässig ab- oder zunehmend. Der aus dem Dampfdruck der Säuren von verschiedenem Wassergehalt bestimmte Werth $t_1 - t_2$ ist dagegen regelmässig für höhere Wärmegrade grösser, er wächst nur ungleich, nämlich bei den concentrirten Säuren viel schneller.

Wird nun die Stärke der chemischen Anziehung des Wassers in Wirklichkeit durch den Werth $t_1 - t_2$ gemessen, so liess sich erwarten, dass beispielsweise für Kupfervitriol und Schwefelsäure, die in den-selben Raum eingeschlossen sind, eine Gleichheit in der Wasseran-ziehung nur für eine ganz bestimmte Temperatur bestehen kann, weil für die Schwefelsäure jener Werth durch Erwärmen wächst, während er für Kupfervitriol abnimmt. Und in der That ist es leicht durch