

Phenyläthylformamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCHO}$ .

Dieses Imid wurde durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Kochen des Phenyläthylamins mit Ameisensäure und darauf folgendes Fractioniren erhalten. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Körper gegen  $300^\circ$  bei theilweiser Zersetzung. Unter 15 mm Druck liegt der Kochpunkt bei  $205^\circ$ . Farbloses Oel.

Analyse: Ber. Procente: C 72.48, H 7.38.

Gef. » » 72.42, » 7.46.

Das Phenyläthylformamid ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Universität Zürich. Laborat. des Hrn. Prof. V. Merz.

364. Otto N. Witt und Ed. S. Johnson: Ueber Azoderivate des Hydrochinons.

(Eingegangen am 13. Juli.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass, entgegen der herrschenden Anschauung, das Brenzcatechin befähigt ist, Azoderivate zu erzeugen, und es wurde gleichzeitig angedeutet, dass dasselbe auch für das dritte isomere Dioxybenzol, das Hydrochinon, gilt. Allerdings ist dieses wohl in Folge seiner stark reducirenden Eigenschaften nicht im Stande, sich mit Diazoverbindungen ohne weiteres zu Azofarbstoffen zu vereinigen. Es findet wohl eine Reaction statt, wenn man Diazoverbindungen zu einer Hydrochinonlösung hinzufügt, aber die entstehenden Verbindungen sind jedenfalls nicht die gesuchten Azokörper. Es muss daher, wenn man diese letzteren erlangen will, der indirecte Weg betreten werden, welcher ebenfalls in der vorerwähnten Abhandlung bereits angedeutet worden ist. In der That gelingt es mit Leichtigkeit, das Monobenzoat des Hydrochinons darzustellen und dieses mit beliebigen Diazoverbindungen zu vereinigen. Aus den so entstehenden Azofarbstoffen lässt sich dann die Benzoylgruppe mit Leichtigkeit eliminiren, wobei die gesuchten Azoderivate des Hydrochinons selbst erhalten werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1072. Otto N. Witt und Friedrich Mayer, Ueber Azoderivate des Brenzcatechins. Es sei hier nachträglich zu dieser Abhandlung erwähnt, dass auf S. 1703 durch ein Versehen vergessen worden ist, anzugeben, dass dem aus Brenzcatechinlösung und Diazobenzolchlorid bereiteten Gemisch Natriumacetat behufs Bindung der frei werdenden Salzsäure hinzugefügt werden muss.

Monobenzoylhydrochinon,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Dieses Ausgangsmaterial unserer Versuche erhielten wir leicht und mit guten Ausbeuten, indem wir 1 Theil Hydrochinon in 30 Theilen Wasser lösten, 2 Theile Soda hinzufügten und zu der mit Hülfe des im vorigen Hefte der Berichte beschriebenen Rührers kräftig gerührten Flüssigkeit etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzufliessen liessen. Es bildet sich allmählich ein dicker aus lauter kleinen Kügelchen bestehender weisser Niederschlag, welcher abgesaugt und gewaschen, dann mit Alkohol befeuchtet und auf dem Wasserbade getrocknet wird. Er wird alsdann mit Sodalösung extrahirt, welche beigemengte Benzoëssäure aufnimmt, und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. 110 g Hydrochinon liefern 120—130 g reines Product; die Ausbeute sinkt aber auf weniger als die Hälfte, wenn man an Stelle der mechanischen Rührung solche von Hand treten lässt.

Das reine Product bildet glasglänzende, flache, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $162—163^\circ$ . Bei der Analyse wurden die berechneten Zahlen erhalten:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ .

Procente: C 72.90, H 4.67.

Gef. » » 72.52, » 4.64.

Die Combination dieser Verbindung mit Diazoverbindungen kann stets nach genau dem gleichem Verfahren vorgenommen werden:

Es wird die berechnete Menge des Monobenzoylhydrochinons in der 20—25fachen Menge Alkohol gelöst und zu dieser Lösung die möglichst concentrirte wässrige Lösung der Diazoverbindung hinzugefügt. Als dann versetzt man unter Umrühren mit 25procentiger Sodalösung, bis ein eintretender Farbenwechsel die beginnende Alkalinität der Flüssigkeit anzeigt. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltrirt und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkrystallisirt. Die Menge des erhaltenen Farbstoffs ist niemals die theoretische, sondern gewöhnlich dem angewandten Aether an Gewicht etwa gleich. Ein Theil der Diazoverbindung wird stets unter Rückbildung des zugehörigen Kohlenwasserstoffs zersetzt; der nicht in Reaction getretene Hydrochinonbenzoylather findet sich im Filtrat wieder.

Die nach diesem allgemeinen Verfahren darstellbaren Farbstoffe müssen verseift werden, um die eigentlichen Azoderivate des Hydrochinons zu liefern. Sie werden zu diesem Zwecke mit der 20fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Theilen Alkohol und Wasser übergossen und es wird die concentrirte Lösung einer dem angewandten Farbstoff an Gewicht gleichen Menge von Kalihydrat hinzugefügt. Der Farbstoff geht mit der ihm eigenen rothen Farbe in Lösung, aber nach wenigen Minuten schlägt die rothe Farbe dieser Lösung in Blau oder Grün um. Die Verseifung hat dann stattgefunden;

die Flüssigkeit wird mit etwa 4 Vol. Wasser verdünnt, wenn nöthig rasch filtrirt und sofort mit Salzsäure gefällt. Der ausgeschiedene neue Farbstoff wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und in geeigneter Weise weiter gereinigt.

Wir lassen nunmehr die Beschreibung der einzelnen, nach den vorstehenden allgemeinen Vorschriften dargestellten Farbstoffe folgen.

#### Anilinazohydrochinon.

Das Benzoat dieses Farbstoffs wird am besten aus Methylalkohol oder aus wässrigem Aceton krystallisirt. Es bildet orangerothe Nadelaggregate oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 110—112°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5.N:N.C_6H_3.OH.O.CO.C_6H_5 = C_{19}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: N 8.81.

Gef. » » 9.01.

Der durch Verseifung erhaltene Farbstoff stellt schimmernde, in Aether, Aceton und Benzol leicht lösliche granatrothe Nadelchen dar. Alkohol löst ihn weniger leicht, Wasser und Ligroin fast nicht. Er wird am besten aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Schmelzpunkt 145—148°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5.N:N.C_6H_3(OH)_2 = C_{12}H_{10}N_2O_2$ .

Procente: C 67.30, H 4.67, N 13.07.

Gef. » » 67.59, » 4.82, » 13.10.

Sowohl das Benzoat wie der freie Farbstoff lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe, welche beim Verdünnen zunächst weinroth, dann gelb wird.

#### Paratoluidinazohydrochinon.

Das Benzoat krystallisirt aus Methylalkohol in Form seiden-glänzender biegsamer orangegelber Nadeln vom Schmelzpunkt 113 bis 115.5°.

Analyse: Ber. für  $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH.O.CO.C_6H_5 = C_{20}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: N 8.44.

Gef. » » 8.66.

Der freie Farbstoff krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prächtigen schimmernden grünlich-schwarzen Nadeln, die in der Durchsicht roth erschienen. Schmelzpunkt 168—170.5°.

Analyse: Ber. für  $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(OH)_2 = C_{13}H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 68.42, H 5.26, N 12.28.

Gef. » » 68.31, » 5.41, N 12.39.

Die Reactionen beider Verbindungen sind denen der entsprechenden Anilinderivate vollkommen analog.

#### Paranitranilinazohydrochinon.

Das Benzoat krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in braun-rothen glänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 195—197°.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ .

Procente: N 11.57.

Gef. » » 11.67.

Der freie Farbstoff krystallisirt aus Alkohol in grossen, schwarzen, diamantglänzenden Tafeln mit grünem Oberflächenschimmer. Er ist ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 185—190°.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 55.60, H 3.47, N 16.21.

Gef. » » 55.62, » 5.72, » 16.29.

In Alkali löst sich dieser Körper mit *grüner*, in concentrirter Schwefelsäure ebenso wie das Benzoylderivat mit brauner Farbe, die beim Verdünnen indigoblau, dann roth wird.

### Tolidinazohydrochinon.

Diese Verbindung wurde aus dem in der Farbenfabrikation vielfach angewandten Orthotolidin in der schon beschriebenen Weise hergestellt. Das zunächst erhaltene Benzoat ist ein in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Körper, welcher am besten aus siedendem Toluol umkrystallisirt und alsdann in Form granatrother schimmernder Kryställchen erhalten wird.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$ .

Procente: N 8.48.

Gef. » » 8.41.

Der freie Farbstoff wird als braunschwarzer Niederschlag erhalten, welchen in krystallinische Form überzuführen, uns nicht gelungen ist. Er wurde daher nochmals in Alkali aufgelöst und die filtrirte Lösung mit Säure gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen, getrocknet und alsdann der Analyse unterworfen.

Analyse: Ber. für  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2 \end{matrix} = \text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ .

Procente: N 12.33.

Gef. » » 11.10.

Die durch Auskochen mit absolutem Alkohol und mit Aether weiter gereinigte Substanz ergab:

N 11.40.

Dem allgemeinen Verhalten des Körpers nach liegt die gesuchte Verbindung vor. Das mangelhafte Ergebniss der Analyse ist unzweifelhaft auf unvollständige Reinigung der Substanz zurückzuführen.

Beide Verbindungen lösen sich in Schwefelsäure mit schön violetter Farbe, welche beim Verdünnen blau wird und endlich eine braune Fällung liefert.

## Sulfanilsäureazohydrochinon.

Das Benzoat wird in Form seines Natriumsalzes in goldglänzenden Schüppchen abgeschieden, wenn man die zunächst nach der angegebenen allgemeinen Methode erhaltene braungelbe Lösung mit Salzsäure ansäuert und dann mit Kochsalz fällt. Durch Umsetzung mit Chlorbaryum wurde aus diesem Salze das in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leichter lösliche Barytsalz in goldgelben Kryställchen erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{Ba}(\text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Ba}$ .

Procente: Ba 14.72.

Gef. » » 14.44.

Das Natriumsalz des Sulfanilsäureazohydrochinonbenzoats ist in Wasser leicht löslich und lässt sich in dieser Lösung wie die oben beschriebenen Benzoate verseifen, was sich durch Umschlag der Farbe von braunroth zu blau zu erkennen giebt. Durch Ansäuern und Aussalzen erhält man das Natriumsalz des freien Farbstoffs als rothbraunen, krystallinischen Niederschlag. In wässriger und absolut alkoholischer Lösung desselben erzeugen die Erdalkalisalze keine Niederschläge, im Gegensatz zu dem Benzoat.

Charlottenburg, Juli 1893.

Technol. Laboratorium der Techn. Hochschule.

## Berichtigungen:

Jahrg. 26, No. 12, S. 1649, Z. 13 v. o. statt: »Saccharinsäure« lies: »Saccharumsäure.«

» 26, » 12, » 1650, » 4 v. u. statt: »Casinier« lies: »Cuisinier«.