

beständigkeit vor den Eurhodinen und den wahren Indulinen auszeichnete.

Ich glaube viel eher, dass hier eine innere Anhydrisation zwischen Ammoniumhydroxyd- und der Amido- resp. Hydroxylgruppe stattfindet. Dass die Rosinduline und Rosindone eine analoge Constitution besitzen, geht zur Genüge aus ihren Eigenschaften hervor, was aber die sogenannten wahren Induline betrifft, so wird es Sache der HHrn. Fischer und Hepp sein, die Unklarheit, welche auf diesem Gebiet gegenwärtig in Folge des Missverständnisses mit dem einfachsten Indulin herrscht, zu beseitigen.

Basel, organisches Laboratorium von R. Nietzki.

262. C. Haeussermann und H. Teichmann: Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Bei Gelegenheit einer Arbeit über den Einfluss der Phenoxygruppe auf die Nüancen einzelner Diaminfarbstoffe haben wir einige Abkömmlinge des Phenyläthers kennen gelernt, über deren Bildungsweise und Eigenschaften wir im Nachstehenden berichten.

p-Nitrophenyläther. Dieser Körper wird durch 4—6stündiges Erhitzen von 1 Th. *p*-Chlornitrobenzol mit 2 Th. in der gleichen Gewichtsmenge Phenol gelösten Phenolkalium auf 150°, Behandeln der Schmelze mit Natronlauge und wiederholtes Umkrystallisiren der hinterbleibenden, durch Wasserdampf von unverändertem Chlornitrobenzol befreiten Masse in Form farbloser Tafeln von hemiëdrischem Habitus erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_3$.

Procente: C 66.67, H 4.18, N 6.51.

Gef. » » 67.18, » 4.42, » 6.71.

Der *p*-Nitrophenyläther schmilzt bei 61° und siedet unzersetzt gegen 320°. Er löst sich leicht in Aether und in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und in Petrolbenzin.

p-Azophenyläther. 5 g *p*-Nitrophenyläther, 20 g 50procentige Kalilauge und 150 ccm Alkohol werden unter allmählichem Zusatz von 15 g Zinkstaub so lange unter Rückfluss erhitzt, bis die zunächst ausfallende röthliche Verbindung in Lösung gegangen und Entfärbung eingetreten ist. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten die Hydrazoverbindung¹⁾ in Form eines gelblich-weissen Pulvers ab.

¹⁾ Der Schmelzpunkt der nicht völlig reinen, noch gelblich gefärbten Hydrazoverbindung liegt bei 116°.

Dasselbe wird in heissem absolutem Alkohol aufgenommen, worauf man einen Luftstrom durch die siedende Lösung leitet. Nach kurzer Zeit scheidet sich die auch in heissem Alkohol schwer lösliche Azoverbindung aus, welche nach dem Umkrystallisiren glänzende, orangefarbene Schuppen darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2$.

Procente: C 78.69, H 4.92, N 7.65.

Gef. » » 78.66, » 5.25, » 7.84.

Der *p*-Azophenyläther schmilzt bei 149.5 – 150°. Er löst sich leicht in Benzol, weniger leicht in Aether und Aceton, sehr schwer in Petrolbenzin. In conc. Schwefelsäure ist er mit intensiv rother Farbe löslich.

p-Amidophenyläther. Lässt man auf die alkoholische Lösung des *p*-Nitrophenyläthers Zinn und Salzsäure einwirken, so erhält man nach dem Entzinnen der verdünnten und entgeisteten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und nach dem Einengen des Filtrats ein salzsaures Salz, aus welchem sich die freie Base durch Zusetzen von Alkali und Extrahiren mittels Aether gewinnen lässt. Zur Reinigung wird sie aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus welchem sie beim Erkalten in Form feiner, weisser, verfilzter Nadelchen anschiesst.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO$.

Procente: C 77.84, H 5.95, N 7.56.

Gef. » » 77.48, » 5.77, » 7.67.

Der *p*-Amidophenyläther ist luftbeständig und schmilzt bei 84°. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, dagegen schwer in kaltem Petrolbenzin. Das Chlorhydrat, $C_6H_5OC_6H_4NH_2HCl$ (Cl berechnet: 16.02, gef. 15.94) krystallisirt in kurzen, weissen Nadeln, welche sich in kaltem Wasser nur mässig leicht lösen. Die mit Salzsäure und Nitrit versetzte Lösung ruft in einer alkalischen Lösung von α -Naphthol eine dunkelrothe Färbung, von β -Naphthol einen zinnoberrothen Niederschlag, von Resorcin eine gelbrothe Färbung, von Salicylsäure eine gelbe Färbung hervor.

Das Sulfat $(C_6H_5OC_6H_4NH_2)_2H_2SO_4$ (H_2SO_4 berechnet 20.92 pCt. Gef. 21.13 pCt.) bildet in Wasser schwer lösliche weisse Blättchen. Die Acetylverbindung schmilzt bei 127°.

o-Nitrophenyläther. Behufs Gewinnung dieser Verbindung erhitzt man *o*-Chlornitrobenzol¹⁾ mit Phenolkalium in der bei der *p*-Verbindung angegebenen Weise und nimmt das nach dem Behandeln des Reactionsproducts mit Natronlauge hinterbleibende Oel in Aether auf.

¹⁾ Das *o*-Chlornitrobenzol stellten wir durch Diazotiren von *o*-Nitranilin, Behandeln der Diazolösung mit Kupferchlorür nach der Sandmeyer'schen Methode und Destilliren der beim Erwärmen sich ausscheidenden Masse mit Wasserdampf her. Dieses Verfahren führt rascher zum Ziel, als das von *m*-Chloranilin ausgehende.

Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand wiederholt im Vacuum destillirt. Die Analyse ergab:

Procente: C 66.71, H 4.03, N 6.78.

Der *o*-Nitrophenyläther stellt ein hellgelbes, eigenthümlich riechendes Oel dar, welches bei -20° nicht erstarrt und bei 15° ein spec. Gew. von 1.258 besitzt. Es siedet bei 45 mm Hg-Druck gegen 205° und lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Der Körper löst sich leicht in absolutem Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer dagegen in kaltem 98procentigem Alkohol.

o-Azophenyläther. 12 g *o*-Nitrophenyläther, 40 g 50procentige Kalilauge, 200 ccm Alkohol und 30 g Zinkstaub werden erhitzt, bis Entfärbung eingetreten ist. Aus dem Filtrat scheidet sich nach einigem Stehen eine nur sehr geringe Menge einer gelblichen Masse ab, welche im Wesentlichen aus der Hydroverbindung besteht. Behufs Gewinnung der Azoverbindung nimmt man in abs. Alkohol auf und versetzt die heisse Flüssigkeit mit einer wässrigen Eisenchloridlösung, worauf sich nach dem Erkalten feine, feurigrothe Nadelchen ausscheiden, welche wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt werden müssen. Die Analyse ergab:

Procente: N 7.73.

Der *o*-Azophenyläther schmilzt bei $168-169^{\circ}$. Er löst sich nur schwer in kochendem Alkohol, dagegen leicht in Benzol und Aether. Die Lösung in conc. Schwefelsäure besitzt eine gelbrothe Farbe.

Reduction des *o*-Nitrophenyläthers in saurer Lösung. Noch weniger glatt als in alkalischer Flüssigkeit verläuft die Reduction des *o*-Aethers in saurer Lösung. Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure lassen sich zwar geringe Quantitäten eines salzsauren Salzes erhalten; der grössere Theil des Ausgangsmaterials geht jedoch in zur Harzbildung neigende Producte über, aus welchen genauer definirbare Substanzen nicht isolirt werden konnten.

p-Dinitrophenyläther. *p*-Chlornitrobenzol reagirt mit *p*-Nitrophenolkalium erst bei einer den Siedepunkt des Phenols übersteigenden Temperatur. Man arbeitet deshalb am besten in der Weise, dass man fein zerriebenes *p*-Nitrophenolkalium in kleinen Portionen allmählich in die ca. vierfache Menge *p*-Chlornitrobenzol, welches im Metallbad auf $225-235^{\circ}$ erhitzt ist, unter Umschütteln einträgt, worauf die Temperatur der Mischung noch einige Stunden lang auf der angegebenen Höhe gehalten wird. Nach dem Erkalten entzieht man der Schmelze das Chlorkalium, sowie das unveränderte Nitrophenolkalium durch Behandeln mit Wasser und bläst dann das Chlornitrobenzol mit Dampf ab. Die hinterbleibende, schwach braun gefärbte Masse wird wiederholt aus kochendem Alkohol und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_2O_5$.

Procente: C 55.38, H 3.08, N 10.80.

Gef. » » 55.37, » 3.00, » 11.10.

Der *p*-Dinitrophenyläther bildet schwach gelb gefärbte derbe Krystalle, welche bei $142.5-143^{\circ}$ schmelzen. Er löst sich leicht in Benzol und Eisessig, dagegen schwer in Aether und Alkohol (1 Th. des Dinitrokörpers erfordert 600 Th. Alkohol von 10° oder 33 Th. siedenden Alkohol [98 pCt.] zur Lösung).

Ein Dinitrophenyläther ist schon vor einer Reihe von Jahren von W. Hoffmeister¹⁾ durch Behandeln von Phenyläther mit conc. Salpetersäure erhalten worden. Dieser Forscher giebt den Schmelzpunkt seines Präparates zu 135° an und bezeichnet dasselbe als in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich. Trotz der Schmelzpunktsdifferenz und der etwas verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse glauben wir doch, den Hoffmeister'schen Dinitrophenyläther als identisch mit dem unsrigen und somit als das *p*-Dinitroderivat des Phenyläthers ansehen zu müssen. Der niedrigere Schmelzpunkt und die Leichtlöslichkeit sind zweifellos auf einen Gehalt des Hoffmeister'schen Körpers an Verunreinigungen zurückzuführen, indem bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenyläther ein Gemenge von Körpern entsteht, welche sich nur sehr schwer vollkommen von einander trennen lassen.

p-Diaminophenyläther. Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung des *p*-Dinitrophenyläthers mit Zinn und Salzsäure und darauf folgendes Einmengen der mit Wasser versetzten Flüssigkeit erhält man ein weisses Zinndoppelsalz, welches nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff ein in leicht grau gefärbten, verfilzten Nadelchen krystallisirendes Chlorhydrat liefert²⁾. Dasselbe hält, im Exsiccator über Natronhydrat getrocknet, 1 Mol. H_2O zurück, welches bei 100° entweicht³⁾. (Gew.-Verl. berechnet 6.18 pCt., gefunden 6.2 pCt.)

Die aus dem Chlorhydrat mittels Ammoniak abgeschiedene Base schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei $186-187^{\circ}$, während Hoffmeister für den aus seinem Dinitrokörper gewonnenen Diaminophenyläther den Schmelzpunkt 185° angiebt.

Den Angaben dieses Forschers haben wir noch zuzufügen, dass sich die Base auch in kochendem Wasser löst und durch Umkrystallisiren aus Benzol in beinahe farblosem Zustand erhalten werden kann.

¹⁾ Ann. d. Chem. 159, 207.

²⁾ Die abweichenden Angaben Hoffmeister's über das Verhalten seines Dinitrophenyläthers bei der Reduction erklären sich durch die Verwendung unreinen Materials.

³⁾ Der Chlorgehalt des trocknen Salzes wurde zu 25.7 pCt. gefunden. (Ber. für $(C_6H_4NH_2)_2O \cdot 2HCl = 26.0$ pCt.)

Die tetrazotirte Base kuppelt sich mit den gebräuchlichen Componenten zu Azofarbstoffen, welche Baumwolle in alkalischem und neutralem, Wolle in saurem Bad direct anfärben. Dabei liefern Naphthionsäuren dem Congotypus entsprechende, säureunechte Naphtole und Naphtolsulfosäuren scharlachrothe, Amidonaphtolsulfosäuren violette und Dioxynaphtalinsulfosäuren rothviolette Nüancen, unter welchen sich einzelne durch bemerkenswerthe Klarheit des Tones auszeichnen. Im Hinblick auf den mässig hohen Preis der Ausgangsmaterialien und in Anbetracht der befriedigenden Ausbeuten erscheint es nicht ausgeschlossen, dass der eine oder der andere dieser neuen Diamin-farbstoffe ein technisches Interesse erlangt.

Aus *p*-Chlornitrobenzol und *o*-Nitrophenolkalium haben wir einen Dinitrophenyläther vom Schmp. 103.5° erhalten, über welchen später berichtet werden soll.

Stuttgart, Chem.-technol. Labor. d. Techn. Hochschule.

263. Francis E. Francis: Ueber Orthodinitrobenzylbenzidin und einige Derivate.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Die Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf Benzidin ist von Dahl & Cie. untersucht worden¹⁾. Das Dinitrodibenzylbenzidin, das in dieser Weise dargestellt werden kann, liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bei 100° C. das entsprechende Diamidodibenzylbenzidin. Die Toluidinverbindungen wurden auch dargestellt und aus beiden haben Dahl & Cie. Farbstoffe erhalten.

Die folgende Arbeit hat als Zweck die Einwirkung des entsprechenden *o*-Nitrobenzylchlorids zu erforschen.

Das *o*-Dinitrodibenzylbenzidin wird leicht erhalten. Im Gegensatz aber zu der *p*-Verbindung spaltet sich die *o*-Verbindung durch Reduction gleich wieder in Benzidin und *o*-Toluidin. Diese Reaction ist von Interesse, da sie ein merkwürdiges Beispiel des Einflusses der substituierenden Gruppe in der *o*-Stellung vorstellt. Es scheint aber, dass eine kleine Menge der Amidoverbindung durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht. Doch ist die Ausbeute so gering, dass die Reaction sich als ganz unpraktisch erwies. Das *o*-Dinitrodibenzylbenzidin liefert durch Erhitzen mit Ameisensäure eine Diformylverbindung. Dieser Körper liefert ferner durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig das entsprechende Chinazolinderivat, *p*-Diphenylen-Bisdihydrochinazolin. Die Eigenschaften dieser Verbindung

¹⁾ Diese Berichte 24, Ref. 135.