

schimmernden Blättchen erhalten wird, während jenes Nadeln bildet. Aus heissem Wasser scheidet sich das γ -Amid erst ölförmig aus; an der Luft färbt es sich nach einiger Zeit gelb; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellgelber Farbe.

$C_7H_7.CO.NH_2$. Ber. C 71.12, H 6.67, N 10.37.
Gef. » 71.08, 71.08, » 6.78, 6.89, » 10.64.

386. Richard Möhlau: Ueber aromatische Azomethinverbindungen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 15. August.)

Unter den Schiff'schen Basen nehmen die monomolekularen, gut krystallisirenden Producte der Einwirkung aromatischer Aldehyde auf primäre aromatische Amine insofern eine Sonderstellung ein, als sie in ausgeprägtem Maasse farbigen bezw. Farbstoff-Charakter zeigen.

Diese Eigenschaft verdanken sie der chromophoren Azomethin-Gruppe, $.N:CH.$, deren beide freie Valenzen mit aromatischen Kernen verbunden sind.

Von den Azokörpern lassen sie sich theoretisch durch Ersatz eines Stickstoffatoms der Azogruppe durch das gleichwerthige Methin $.CH:$ ableiten.

$C_6H_5 . N : N . C_6H_5$
Azobenzol
(orange gelb).

$C_6H_5 . CH : N . C_6H_5$
Benzylidenanilin
(hellgelb).

Aber während die Azokörper schon in ihren einfachsten Gliedern eine kräftige Eigenfarbe besitzen und in deren Abkömmlingen ausgezeichnete Farbstoffe sind, erscheinen die entsprechenden Azomethinverbindungen vom Typus des Benzylidenanilins bei weitem farbschwächer und sind deren zur Salzbildung befähigte Derivate, obgleich ausgesprochene Farbstoffe, zu praktischer Verwendung in diesem Sinne nicht geeignet. Einen wesentlichen Hinderungsgrund bildet die leichte Spaltbarkeit in ihre Generatoren, Aldehyd und Amidbase, welche sie unter dem Einfluss von Mineralsäuren, zum Theil schon von Wasser, erfahren.

Auf den Farbstoffcharakter dieser rein aromatischen Azomethinverbindungen hat 1894 zuerst H. Weil¹⁾ aufmerksam gemacht, welcher fand, dass der Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd mit primären aromatischen

¹⁾ Diese Berichte 27, 3317.

Aminen nicht nur in neutraler, sondern auch in mineral-saurer Lösung Benzylidenverbindungen zu bilden vermag, welche als intensive Färbungen bezw. Niederschläge auftreten.

Diese Beobachtung lieferte die Erklärung¹⁾ für die Bildung und Constitution von Farbstoffen, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylanilin in stark salzsaurer Lösung (und in Gegenwart von Formaldehyd) erhalten worden waren²⁾. Es zeigte sich, dass diese Farbkörper aus der Vereinigung von Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd mit *p*-Amidodimethylanilin und *p*-Phenylendiamin hervorgingen und dass bei dieser merkwürdigen Reaction der Dimethylamidobenzaldehyd aus Dimethylanilin und Formaldehyd, die Basen Amidodimethylanilin und Phenylendiamin aus Nitrosodimethylanilin und Salzsäure entstanden waren³⁾.

Die Analogie in der Constitution der Azokörper und Azomethinverbindungen ermöglicht eine ähnliche Classification der letzteren:

Die Monoazo-, Disazo-Farbstoffe, die Amidoazo- und Oxyazo-Verbindungen, die Azofarbstoffe aus Carbonsäuren finden in der Azomethinreihe ihre entsprechenden Repräsentanten.

Die bisher dargestellten Glieder derselben lassen sich auf zwei Chromogene, die beide hellgelbfarbig sind, das Anhydrobenzaldehydanilin (Benzylidenanilin), $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, und das Disanhydrobenzaldehyd - *p* - phenylendiamin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, zurückführen, aus welchen man sie sich durch den Ersatz von Kernwasserstoff durch auxochrome Gruppen entstanden denken kann.

Die vorliegende Arbeit, bei deren Ausführung ich mich der Unterstützung Seitens der HHrn. Dr. A. Neubert und Dr. E. Castellana zu erfreuen hatte, wurde hauptsächlich in der Absicht unternommen, die namentlich in physikalischer Beziehung hervortretende Aehnlichkeit der Glieder beider Körperklassen an einigen weiteren Beispielen zu erläutern.

1. Basische Azomethinverbindungen.

Das dem *p*-Amidoazobenzol entsprechend zusammengesetzte Anhydro-*p*-amidobenzaldehyd-anilin (*p*-Amidobenzylidenanilin), $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, wurde von Walther und Kausch⁴⁾ aus *p*-Amidobenzaldehyd und Anilin dargestellt. Es krystallisirt gleich dem Amidoazobenzol in gelben Blättchen oder Nadeln. Sein salzsaures

¹⁾ F. Bender, diese Berichte 28, 109; R. Möhlau und A. Neubert, diese Berichte 28, 324.

²⁾ R. Möhlau, diese Berichte 16, 2729; R. Möhlau und E. Fritzsche, diese Berichte 26, 1034.

³⁾ R. Möhlau, diese Berichte 19, 2010.

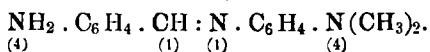
⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 56, 111.

Salz bildet röthlich-gelbe Nadeln mit blauvioletterm Flächenglanz; dessen Lösungsfarbe ist gelb gegenüber der lachsrothen des Amidoazobenzolchlorhydrates.

Das isomere Anhydro-benzaldehyd-*p*-phenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, konnte bisher noch nicht gewonnen werden, da bei der Vereinigung von Benzaldehyd mit *p*-Phenylendiamin sofort das Disanhydro-benzaldehyd-*p*-phenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gebildet wird.

Das dem Dimethyl-*p*-amidoazobenzol analoge Anhydro-benzaldehyd-*p*-amidodimethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, wurde von Calm¹⁾ durch Vereinigung von Benzaldehyd mit *p*-Amidodimethylanilin erhalten. Gegenüber dem Azokörper besitzt es eine heller gelbe Farbe. Das von Weil²⁾ erwähnte isomere Anhydrodimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-anilin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dessen salzsaures Salz in Lösung eine grünlich-gelbe Farbe zeigt, ist gleichfalls hellgelb.

Anhydro-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-amidodimethylanilin,



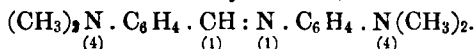
Zu dessen Gewinnung wurden 1.2 g *p*-Amidobenzaldehyd mit 4 g concentrirter Salzsäure und 3.3 g des Zinnchlorürdoppelsalzes des *p*-Amidodimethylanilins in 500 ccm Wasser in der Hitze gelöst, die Lösung in überschüssiges Ammoniak gegossen und filtrirt. Nach 24 Stunden hatten sich gelbe Krystalle des Condensationsproductes abgeschieden, welche aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt wurden.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Ber. C 75.31, H 7.11.

Gef. » 75.21, » 7.15.

Die Base bildet gelbe, zackige Blättchen oder Prismen vom Schmp. 191—192°, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, Pyridin und Dimethylanilin. In verdünnten Säuren löst sie sich mit orangegelber Farbe. Die Lösung wird aber bald hellgelb und dann farblos, da die Base in ihre Componenten gespalten wird.

Anhydro-dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-amidodimethylanilin,



Diese Verbindung wurde von Möhlau und Fritzsche durch Wechselwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin (100 g), Dimethylanilin (50 g), concentrirter Salzsäure (300 g) und Paraformaldehyd (50 g)

¹⁾ Diese Berichte 17, 2938.

²⁾ Diese Berichte 27, 3317.

erhalten¹⁾. F. Bender stellte sie dann durch Vermischen der Lösungen molekularer Mengen der Chlorhydrate von Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd und *p*-Amidodimethylanilin dar²⁾. Wir gewannen sie in derselben Weise unter Benutzung des Zinndoppelsalzes des salzsauren Amidodimethylanilins. Das Gemisch färbte sich augenblicklich orange-roth. Auf Zusatz von Natriumacetatlösung schied sich das Zinndoppelsalz des Condensationsproductes als rother Niederschlag ab. Die mittels Ammoniak daraus in Freiheit gesetzte Base bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 229—230°.

In kleinen Mengen destillirt sie unzersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol.

$C_{17}H_{21}N_3$. Ber. C 76.40, H 7.86, N 15.73.

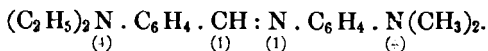
Gef. » 76.16, » 8.64, » 16.17.

Beim Liegen an säurehaltiger Luft färbt sie sich schnell roth. Das salzsaure Salz, $C_{17}H_{21}N_3 \cdot 2HCl$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser bei langsamem Erkalten in glänzenden, rhombischen Tafeln oder Prismen, welche bei auffallendem Licht eine schwärzlich-grüne, bei durchgehendem eine tief rothe Farbe zeigen.

Beim Kochen der wässrigen Lösung erfolgt Spaltung in Dimethylamidobenzaldehyd und *p*-Amidodimethylanilin. Bei der Reduction in salzsaurer Lösung durch Zinkstaub wird Dimethyl-*p*-toluidin und *p*-Amidodimethylanilin gebildet.

Tannirte Baumwolle wird in der Lösung des Salzes bräunlich-roth gefärbt.

Anhydro-diäthyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-amidodimethylanilin.



Diese Base kann durch Vereinigung von Diäthyl-*p*-amidobenzaldehyd mit *p*-Amidodimethylanilin erhalten werden. Der leichteren Beschaffung der Ausgangsmaterialien wegen wird sie zweckmässiger nach der Methode von Möhlau und Fritzsche dargestellt. 50 g Paraformaldehyd werden in 130 g concentrirter Salzsäure aufgelöst, 26.6 g Diäthylanilin hinzugefügt und in die heisse Lösung möglichst schnell 50 g salzsaures *p*-Nitrosodimethylanilin eingerührt. Innerhalb weniger Minuten spielt sich eine lebhafte Reaction ab. Das Reactionsproduct, eine tief orangerothe Flüssigkeit, lässt beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser geringe Mengen eines Nebenproductes auskrystallisiren. Das Filtrat scheidet beim Uebersättigen mit Natron-

¹⁾ Diese Berichte 26, 1041.

²⁾ Diese Berichte 28, 111.

laue einen dunkelfarbigem, mit öligen Producten verunreinigten Niederschlag ab. Zur Befreiung von den anhaftenden Beimengungen wird derselbe auf dem Filter mit Alkohol und Aether gewaschen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird die Farbbase analysenrein erhalten.

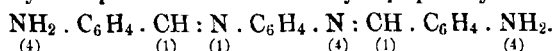
$C_{19}H_{25}N_3$. Ber. C 77.29, H 8.47, N 14.24.

Gef. » 77.19, » 8.65, » 14.78.

Sie bildet, je nach den Krystallisationsbedingungen, gelbe, mikroskopische Nadelchen oder derbe, dunkelgelbe Prismen vom Schmp. 140—141°, unlöslich in Wasser und Aether, schwer in kaltem, leichter in siedendem Methyl- und Aethyl-Alkohol löslich.

Das salzsaure Salz, durch Verdunsten einer Lösung der Base in mässig concentrirter Salzsäure im Exsiccator in rothen, prismatischen Krystallen mit stahlblauem Oberflächenglanz erhalten, ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure sehr leicht mit orangegelber bis rein gelber Farbe löslich.

Disanhydro-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-phenylendiamin,



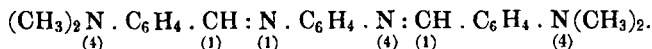
Die siedend heisse, salzsaure Lösung von 9 g *p*-Amidobenzaldehyd und 4 g *p*-Phenylendiamin in 2 L Wasser alkalisch gemacht und filtrirt, schied beim Erkalten gelbe Krystalle obiger Verbindung ab, welche aus Aceton umkrystallisirt wurden.

$C_{20}H_{18}N_4$. Ber. C 76.43, H 5.73.

Gef. » 76.51, » 5.85.

Der Schmelzpunkt liegt bei 190°.

Disanhydro-dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-phenylen-diamin,



Nach Möhlau und Fritzsche gewinnt man diese Base am vortheilhaftesten, indem man 10 g Paraformaldehyd in 150 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1.17 unter Erwärmen auflöst, 50 g Dimethylanilin hinzufügt und dann schnell 100 g gepulvertes, salzsaures Nitrosodimethylanilin einrührt. Bei 70° beginnt eine lebhafte Reaction, nach deren Beendigung das Reactionsproduct beim Erkalten das fast reine salzsaure Salz der Farbbase abscheidet. Durch Waschen mit kaltem Wasser, in welchem es kaum löslich ist, wird es ganz rein erhalten. Dieses Salz lässt sich am besten aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren. Es enthält 5 Mol. Krystallwasser und bildet braunrothe Nadeln mit stahlblauem Glanz.

$C_{24}H_{28}N_4 \cdot 2HCl + 5H_2O$. Ber. C 54.03, H 7.13, N 10.51, Cl 13.30.

Gef. » 54.79, » 7.49, » 10.36, » 12.75.

In kaltem Wasser oder Alkohol ist es schwer löslich, leicht mit tief orangerother Farbe in siedendem Wasser. Bei genügender Menge des letzteren entsteht eine farblose Lösung, die sich beim Erkalten wieder färbt. Von Bender wurde zuerst nachgewiesen, dass diese farblose Lösung die Spaltungsproducte der Farbbase, nämlich Dimethylamidobenzaldehyd und Amidodimethylanilin enthält, und dass diese selbst aus jenen Componenten synthetisierbar ist.

Bei der Vereinigung der wässrigen Lösungen von 6 g Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd (2 Mol.) nebst der zur Neutralisation nöthigen Menge Salzsäure und 3.6 g *p*-Phenylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das salzsaure Salz der Farbbase sofort als scharlachrother Niederschlag aus. Abfiltrirt und in Wasser wieder suspendirt, liefert es auf Zugabe von Ammoniak die Base als gelben, amorphen Niederschlag. Nach dem Umkrystallisiren aus Dimethylanilin und Waschen mit Alkohol bildet diese dunkelgelbe Blättchen, die bei schnellem Erhitzen bei 277—278° schmelzen.

$C_{24}H_{26}N_4$. Ber. C 77.80, H 7.03, N 15.17.

Gef. » 77.77, » 7.31, » 15.66.

In den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel ganz unlöslich, löst sie sich leicht in heissem Dimethylanilin.

Bei energischer Reduction in salzsaurer Lösung durch Zinkstaub liefert sie Dimethyl-*p*-toluidin und *p*-Phenylendiamin²⁾. Ihr salzsaures Salz färbt tannirte Baumwolle röthlich-braun.

Disanhydro - diäthyl - *p* - amidobenzaldehyd - *p* - phenylen-
diamin, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$.
(4) (1) (1) (4) (1) (4)

Bei der Schwierigkeit der Beschaffung des Diäthylamidobenzaldehyds bietet die Bildung dieser Verbindung aus Nitrosodimethylanilin und Diäthylanilin die beste Methode ihrer Darstellung, wenn man folgendermaassen verfährt.

5.9 g Paraformaldehyd werden in 65 g concentrirter Salzsäure unter Erwärmen aufgelöst, 53 g Diäthylanilin hinzugefügt und nach dessen Lösung unter Rühren auf einmal 100 g salzsaures Nitrosodimethylanilin zugegeben. Hat die Temperatur 80° erreicht, so spielt sich unter Aufschäumen eine lebhafte Reaction ab. Beim Erkalten scheidet sich das Product in rothen Nadelchen ab. Nach dem Anrühren mit Wasser, Absaugen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (1 Theil Alkohol, 2 Theile Wasser) erhält man es in einer Ausbeute von 50 g.

¹⁾ Diese Berichte 28, 110.

²⁾ Diese Berichte 26, 1040.

Das so gewonnene salzsaure Salz der neuen Farbbase bildet stahlblau glänzende, rothe Nadeln. Es krystallisirt mit 7 Mol. Wasser. Beim Trocknen im Exsiccator verliert es ausser dem Krystallwasser auch etwas Salzsäure.

$C_{28}H_{34}N_4 \cdot 2HCl + 7H_2O$. Ber. H_2O 20.1. Gef. H_2O 20.85, 20.78.

$C_{28}H_{34}N_4 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 14.23, N 11.22.

Gef. » 13.60, » 11.46.

In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem dagegen, sowie in Alkohol, leicht löslich. Die kalt gesättigte, orangegelbe, wässrige Lösung wird beim Kochen hellgelb, zugleich macht sich der Geruch nach Diäthylamidobenzaldehyd bemerklich. Beim Erhitzen der concentrirt-salzsauren Lösung scheidet sich salzsaures *p*-Phenylendiamin ab.

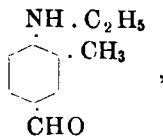
Die freie Farbbase, durch Uebersättigen der wässrigen Suspension ihres Chlorhydrates mit Ammoniak in Form gelber Flocken oder Krystalle erhalten, ist unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich dagegen in heissem Dimethylanilin. Aus letzterem umkrystallisirt, bildet sie goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 206.5—207.5°.

$C_{28}H_{34}N_4$. Ber. C 78.87, H 7.98, N 13.15.

Gef. » 78.71, » 8.15, » 13.42.

Disanhydro-äthyl-*p*-amido-*m*-tolylaldehyd-*p*-phenylen-diamin, $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_7H_6 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$.
(4) (1) (1) (3) (1) (4)

Bei der Reaction von Möhlau und Fritzsche verwandelt sich das tertiäre Amin in den entsprechenden dialkylirten *p*-Amidoaldehyd, der sich darauf mit der gleichzeitig entstandenen Amidbase condensirt. Es war nicht ausgeschlossen, dass das Monoäthyl-*o*-toluidin, welches sich nach Weinberg¹⁾ dem Dialkylanilin analog verhält, derselben Reaction unterworfen, in den Monoäthyl-*p*-amido-*m*-tolylaldehyd,



übergehen würde, welcher mit nebenbei gebildetem *p*-Phenylendiamin obige Disanhydrobase bilden konnte. Diese Erwartung hat sich erfüllt.

Bringt man eine Mischung von 2.9 g Paraformaldehyd, 70 g concentrirter Salzsäure, 24.2 g Monoäthyl-*o*-toluidin und 50 g *p*-Nitroso-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1610.

dimethylanilinchlorhydrat in der mehrfach erwähnten Weise zur Reaction, so resultirt eine tief orangerothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Brei rother Kryställchen erstarrt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus schwach salzsäurehaltigem Wasser erhält man das Chlorhydrat der neuen Base in Form rother, haarförmiger, verfilzter Nadeln, die im auffallenden Licht einen stahlblauen Oberflächenglanz zeigen.

Auf Zusatz von Ammoniak zur wässrigen Suspension desselben wird die freie Farbbase in Form gelber Flocken abgeschieden. Aus Dimethylanilin umkrystallisirt, bildet sie dunkelgelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 234—235°, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Dimethylanilin.

$C_{26}H_{30}N_4$. Ber. C 78.39, H 7.54, N 14.07.

Gef. » 78.76, » 7.93, » 14.28.

2. Phenolartige Azomethinverbindungen.

Diese den Oxyazokörpern entsprechend zusammengesetzten, farbigen Verbindungen sind schon in mehreren Gliedern bekannt.

Es sei erinnert an das gelbe *o*-Oxybenzylidenanilin von Schichkoff¹⁾, das hellgelbe *p*-Oxybenzylidenanilin von Herzfeld²⁾, das gelbe *o*-Oxybenzyliden-*p*-toluidin von Jaillard³⁾, das rothgelbe *o*-Oxybenzyliden- β -naphtylamin und gelbe *p*-Oxybenzyliden- β -naphtylamin von Emmerich⁴⁾, das hellgelbe Benzyliden-*p*-amidophenol, das gelbrothe *o*-Oxybenzyliden-*p*-amidophenol und das rothe *o*-Oxybenzyliden-*o*-amidophenol von Hägele⁵⁾, Körper, deren Farbstoffcharakter namentlich in ihren Alkalisalzen zum Ausdruck kommt.

Ein besonderes Interesse beanspruchte der Vergleich der Condensationsproducte aus Benzaldehyd und den drei Amidonaphtolen (1.2, 2.1 und 1.4) mit den correspondirenden Azokörpern, dem Benzol-azo- α -naphtol, dem Benzol-azo- β -naphtol und dem β -Naphtochinonhydrazid. Letztere beiden unterscheiden sich bekanntlich als Orthooxyazokörper von dem Benzol-azo- α -naphtol durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien. Neuerdings hat v. Kostanecki⁶⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass auch andere Orthooxyfarbstoffe, wie ungesättigte *o*-Oxyketone, *o*-Oxyflavone und *o*-Oxyxanthone, ein ähnliches Verhalten zeigen.

Es fragte sich, ob dieses Verhalten auch von den entsprechenden Oxyazomethinverbindungen getheilt werden würde.

¹⁾ Ann. d. Chem. 104, 373.

²⁾ Diese Berichte 10, 1270.

³⁾ Jahresber. f. Chem. 1865, 428.

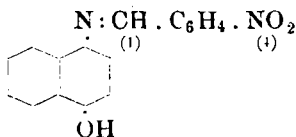
⁴⁾ Ann. d. Chem. 241, 351.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 2753.

⁶⁾ Diese Berichte 31, 706.

Leider stiess die Darstellung dieser Verbindungen aus Benzaldehyd auf Schwierigkeiten, während die Condensationsproducte aus *p*-Nitrobenzaldehyd und den Amidonaphtolen leicht zu erhalten waren.

Anhydro-*p*-nitrobenzaldehyd-1-amido-4-naphtol,



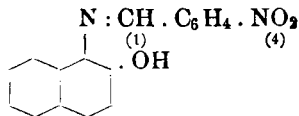
In eine heisse Lösung von 2 g *p*-Nitrobenzaldehyd und 3 g Natriumacetat in 50 ccm Alkohol von 95 pCt. lässt man eine gleichfalls heisse Lösung von 5 g salzsaurem 1-Amido-4-naphtol in 50 ccm Wasser einlaufen. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief roth und scheidet alsbald den Farbstoff in ponceaurothen Krystallen ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er scharlachrothe, goldglänzende Blättchen vom Schmp. 171°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 69.86, H 4.11.

Gef. » 69.68, » 4.25.

In verdünnter, kalter Alkalilauge löst er sich leicht mit kirschrother Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Aetznatron tief violett gefärbt. *p*-Nitrobenzol-azo- α -naphtol löst sich in verdünntem Alkali mit dunkelvioletter Farbe, seine alkoholische Lösung wird durch Aetznatron schwarzgrün gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Anhydrokörper mit bräunlichgelber bis goldgelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung farblos, da die Verbindung in ihre Componenten gespalten wird.

Anhydro-*p*-nitrobenzaldehyd-1-amido-2-naphtol,



Diese dem Paranitrilanilinroth analoge Verbindung wird in entsprechender Weise aus salzsaurem 1-Amido-2-naphtol und *p*-Nitrobenzaldehyd gewonnen.

Sie bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, goldglänzende, scharlachrothe Prismen vom Schmp. 174°.

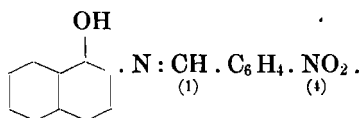
$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 69.86, H 4.11, N 9.59.

Gef. » 70.04, » 4.31, » 9.75.

In verdünnter, kalter Natronlauge löst sie sich etwas schwieriger, als ihr vorbeschriebenes Isomeres mit kirschrother Farbe. Die alko-

holische Lösung wird durch Aetznatron violett. Das in verdünnter Natronlauge unlösliche *p*-Nitrobenzol-azo- β -naphtol liefert nach vorheriger Lösung in Alkohol mit Aetznatron gleichfalls ein violettes Natriumsalz. Concentrirte Schwefelsäure löst die Anhydroverbindung mit dunkelorangeter Farbe, den Azokörper rothviolett.

Anhydro-*p*-nitrobenzaldehyd-2-amido-1-naphtol,



Bei der Darstellung dieses Körpers aus *p*-Nitrobenzaldehyd und salzsaurem 2-Amido-1-naphtol erstarrt die Lösung zu einem Brei gelber Krystalle. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in roth-orangen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 187°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 69.86, H 4.11.

Gef. » 69.76, » 4.45.

Sie löst sich in verdünnter, kalter Natronlauge fast garnicht. Die alkoholische Lösung wird durch Aetznatron blauviolett. Concentrirte Schwefelsäure löst mit bräunlichrother Farbe. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird diese in Folge der Spaltung des Anhydrokörpers in seine Componenten entfärbt.

Der scharfe Unterschied, welcher zwischen *o*- und *p*-Oxyazokörpern im Verhalten gegen Alkalien besteht, scheint demnach auch zwischen analog gebauten Gliedern der Azomethinreihe, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, vorhanden zu sein.

3. Azomethinkörper aus Carbonsäuren.

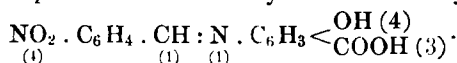
Hugo Schiff¹⁾ hat zuerst zwei derartige Verbindungen farbigen Charakters durch Condensation von Salicylaldehyd mit *m*-Amido-benzoësäure und 1.2.5-Amidosalicylsäure dargestellt. Erstere krystallisirt in strohgelben, letztere in chromgelben Nadeln.

Unter den Azofarbstoffen aus Carbonsäuren sind namentlich die *p*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure unter dem Namen Alizarin gelb R und die *m*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure unter der Bezeichnung Alizarin gelb GG zu technischer Bedeutung gelangt, da sie sich als farbkraftige und echte Beizenfarbstoffe erwiesen haben.

Es war uns von Interesse, die analogen Azomethinkörper mit ihnen zu vergleichen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 115.

Anhydro-*p*-nitrobenzaldehyd-amidosalicylsäure,



Man erhält diese Verbindung durch Vereinigung der heissen Lösungen von 2.5 g salzsaurer Amidosalicylsäure (1.2.5) in 20 g Alkohol von 95 pCt. und 2 g *p*-Nitrobenzaldehyd nebst 3 g Natriumacetat in 20 g Alkohol.

Der sich ausscheidende gelbe Niederschlag liefert beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol goldgelbe, concentrisch gruppirte Nadelchen vom Schmp. 217–218° (unter Zersetzung).

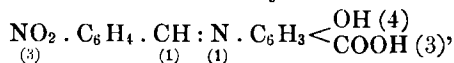
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. C 58.74, H 3.50.

Gef. » 58.42, » 3.68.

Ein Vergleich mit der ebenfalls goldgelben *p*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure hatte folgendes Ergebniss:

| Lösung in | concentrirter Schwefelsäure | Soda | Natronlauge |
|-------------------|-----------------------------|-----------------|-------------|
| Azokörper | goldgelb | tief orangegelb | orangeroth |
| Azomethinkörper | citronengelb | gelb | orangegelb |

Anhydro-*m*-nitrobenzaldehyd-amidosalicylsäure,

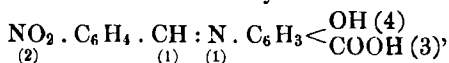


wird als hellgelber Niederschlag in derselben Weise aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Amidosalicylsäure gewonnen. Hellgelbe, concentrisch gruppirte Nadelchen aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 252° (unter Zersetzung).

Die gegen 230° schmelzende, ebenfalls hellgelbe Nadeln bildende *m*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure¹⁾ zeigte im Vergleich damit folgendes Verhalten:

| Lösung in | concentrirter Schwefelsäure | Soda | Natronlauge |
|-------------------|-----------------------------|----------|---------------|
| Azokörper | goldgelb | goldgelb | tief goldgelb |
| Azomethinkörper | hellgelb | hellgelb | goldgelb |

Anhydro-*o*-nitrobenzaldehyd-amidosalicylsäure,



aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Amidosalicylsäure gewonnen, fällt sofort als lebhaft gelber Niederschlag aus. Aus verdünntem Alkohol erhält

¹⁾ Nietzki, Lehne's Färberzeitung 1890, 25.

man den Körper in citronengelben, concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 221° (unter Zersetzung).

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. C 58.74, H 3.50.

Gef. » 59.08, » 3.28.

Beim Vergleich mit der ebenfalls citronengelben *o*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure wurden folgende Farbenreactionen beobachtet:

| Lösung in | concentrirter Schwefelsäure | Soda | Natronlauge |
|-------------------|--------------------------------|------------|-----------------|
| Azokörper | orangegelb | orangegelb | tief orangegelb |
| Azomethinkörper | hell citronengelb | gelb | orangegelb |

Hiernach zeigen die neutralen Natriumsalze der Azokörper die Lösungsfarbe der basischen Natriumsalze der entsprechenden Azomethinverbindungen, in Bestätigung der Thatsache, dass die Azogruppe als Chromophor der Azomethingruppe überlegen ist.

387. Hans Abeles:

Zur Frage der alkoholischen Gährung ohne Hefezellen.

[Aus Prof. J. Mauthner's chem. Labor. in der Allg. Poliklinik in Wien.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die von Prof. E. Buchner aufgefundene Thatsache einer alkoholischen Gährung durch Vermittelung eines aus Hefezellen gewonnenen, aber selbst zellfreien Presssaftes hat den alten Kampf zwischen den beiden Gährungstheorien von Neuem entfacht. Die Möglichkeit einer solchen Gährung wurde vielfach und obenan von dem Entdecker selbst in der Richtung gedeutet, dass man sich die Zerlegung des Zuckers nicht mehr im Sinne Pasteur's als Ausdruck eines physiologischen Actes der Hefezellen vorstellen dürfe, sondern annehmen müsse, diese Zerlegung werde durch ein in der Zelle gebildetes und in den Presssaft übergegangenes, unorganisirtes Ferment, die Zymase, bedingt.

Allerdings war von vornherein die Annahme am plausibelsten, dass die Gährwirkung des Presssaftes von überlebenden Plasmastückchen ausgehe. Namhafte Biologen, so C. v. Voit, Kupffer und auch Prof. Hans Buchner¹⁾ bezeichneten diese Vorstellung als die nächstliegende. Dieselbe konnte sich einerseits auf die bisherigen Kenntnisse über die ausserordentliche Widerstandsfähigkeit des Hefeprotoplasmas stützen, welche es z. B. gegen thermische Einflüsse,

¹⁾ Münchener medic. Wochenschr. 1897, S. 322.