

8. Zur Ergänzung von Lücken der Bibliothek werden dem Bibliothekar pro 1899 wiederum 300 *M* zur Verfügung gestellt.

11. Der Vorstand nimmt Kenntniss von der Anzeige der Gründung einer »Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen«, G. m. b. H., Neu-Babelsberg, welche für die Zwecke der Waffen-, Munition- und Sprengstoff-Industrie in's Leben gerufen ist.

Der Vorsitzende:  
H. Landolt.

Der Schriftführer:  
F. Tiemann.

## Mittheilungen.

**24. Frédéric Reverdin und Franz Düring:**  
Ueber einige Chlor-, Brom- und Nitro-Phenetidine und einige daraus hergestellte Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Es ist bekannt, dass der Eintritt einer Nitrogruppe in das zu diazotirende Amin einen wesentlichen Einfluss auf die Nuance und die anderen Eigenschaften der daraus hergestellten Azofarbstoffe ausübt, und dass hierbei auch die Stellung der Amidogruppe zu dieser hinzutretenden Nitrogruppe im Benzolkern von besonderer Wichtigkeit ist.

So liefert, wie man weiss, das *m*-Nitrانilin, diazotirt und mit Salicylsäure gekuppelt, einen gelberen Farbstoff, als das entsprechende *p*-Nitrانilin; ebenso ergab sich, dass die Diazoverbindung eines *o*-Nitro-*p*-phenetidins<sup>1)</sup> von der Formel:



auf der mit  $\beta$ -Naphtholnatrium gebeizten Faser eine rothviolette Ausfärbung erzeugt, während unter denselben Bedingungen ein *m*-Nitro-*p*-phenetidin (oder das *o*-Nitro-*p*-amidophenetol) der »Höchstes Farbwertes« von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot (\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2 \quad (1.2.4)$  einen werthvollen Orangefarbstoff liefert<sup>2)</sup>.

Schliesslich seien hier noch die laut dem französischen Patent No. 271908 vom 4. November 1897 von der »Fabrique de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse« gemachten Erfahrungen er-

<sup>1)</sup> Oder nach der Benennung, die wir in unserer Arbeit sonst durchgehends anwandten: das *m*-Nitro-*p*-Amidophenetol.

<sup>2)</sup> Pat. Anm. F. 10058 vom 19. 7. 97 — 15. 11. 97 und 10903 vom 16. 4. 98 — 10. 10. 98.

wähnt<sup>1)</sup>, nach denen sich das *p*-Nitro-*o*-anisidin (oder 5-Nitro-2-amido-anisol),  $C_6H_3(OCH_3) \cdot (NH_2) \cdot NO_2$  (1. 2. 5), von der bezüglichlichen *m*-Verbindung  $C_6H_3(OCH_3) \cdot (NH_2) \cdot NO_2$  (1. 2. 4) dadurch in wesentlicher Weise unterscheidet, dass der daraus dargestellte Diazokörper auf der mit  $\beta$ -Naphthol gebeizten Baumwollfaser gekuppelt, ein blaustichiges Roth erzeugt. Das *m*-Nitro-*o*-anisidin lieferte unter gleichen Umständen ein Orangegeleb.

Da man nun wiederholt fand, dass die Einführung von Chlor oder Brom in ein diazotirbares Amin ebenfalls einen Einfluss auf die Natur der daraus hergestellten Azofarbstoffe ausübt, so versuchten wir mit untenstehender Arbeit:

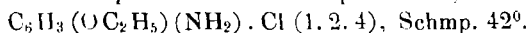
1. einige zur Gewinnung von Azofarbstoffen geeignete Chlor- und Brom-Phenetidine darzustellen und

2. hierbei den Einfluss zu studiren, den das in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung zur Amidogruppe befindliche Chlor- oder Brom-Atom auf die Nuance und die anderen Eigenschaften der Azofarbstoffabkömmlinge auszuüben im Stande ist.

Wir fanden uns veranlasst, die analogen Nitrophenetidine der von der »Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse« beschriebenen Nitroanisidine darzustellen, um die Nuancen der Azoderivate derselben vergleichen zu können.

### I. Chlorphenetidine.

#### 1. *p*-Chlor-*o*-amidophenetol,



Als Ausgangsmaterial diente *p*-Phenetidin, das in üblicher Weise diazotirt wurde. Die Diazolösung wurde in kochende, 10-procentige, Sandmeyer'sche Kupferchlorürlösung getropft, und das gebildete *p*-Chlorphenetol daraus als farbloses Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt<sup>2)</sup>. Dasselbe wurde unter Abkühlen in die doppelte Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.485 (87.7 pCt.) eingetragen, darauf in Wasser gegossen, und das abgeschiedene *o*-Nitro-*p*-chlorphenetol nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp.  $61^{\circ}$  erhalten<sup>3)</sup>.

Aus den Mutterlaugen wurden tief gelbe Nadeln eines bei der Nitration entstehenden Nebenproductes erhalten, das bei  $80^{\circ}$  schmolz und durch sein röthliches Kaliumsalz, sein Silbersalz (lange rothe

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 22, 273. Deutsch. Pat. F. 10233 vom 4. 10. 97 — 14. 3. 98.

<sup>2)</sup> Beilstein und Kurbatow, Ann. d. Chem. 176, 31 aus *p*-Chlorphenol und Jodäthyl. W. Authenrieth, diese Berichte 28, Ref. 612 aus *p*-Chlorphenetol und Phosphorsäureanhydrid.

<sup>3)</sup> Faust und Saame, Ann. d. Chem., Spl. 7, 190.

Nadeln) und seine bei 137° schmelzende Anilinverbindung als das bereits mehrfach beschriebene<sup>1)</sup> 4-Chlor-2,6-dinitrophenol erkannt wurde.

$C_6H_3O_5N_2Cl$ . Ber. N 12.75. Gef. N 12.72.

Die Reduction des *o*-Nitro-*p*-chlorphenetols ging beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure energisch vor sich. Das resultirende, schwer lösliche Zinndoppelsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das erhaltene, bisher noch nicht beschriebene *p*-Chlor-*o*-amidophenetol in Form seines Chlorhydrates durch Wiederlösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser (mit Salzsäure daraus fällbar) und giebt mit Eisenchlorid einen blaugrünen, mit Bichromat einen gelbgrünen Niederschlag. Alkali fällt aus der Lösung die freie Base als Oel, das nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Sie schmilzt bei 42°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und von anisartigem Geruch. Sie ist löslich in Aether, Alkohol, Ligroin, Chloroform, sehr schwer in Wasser, und wurde nach dem Reinigen durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln erhalten.

Ihr Pikrat, feine, gelbe, seidenglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol), schmilzt bei 132.5° unter Zersetzung und ist in Alkohol ziemlich löslich. Das Sulfat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das Acetylderivat krystallisirte aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen und schmolz bei 110°.

Dieselbe Base wurde auch durch Behandeln von Acet-*o*-amidophenetol mit Natriumchlorat und Salzsäure in essigsaurer Lösung und nachheriges Verseifen gewonnen. Diese Chlorirung geschah unter denselben Bedingungen wie beim Acet-*p*-amidophenetol (s. u.). Vortheilhafter ist jedoch die Chlorirung mit heiss chlorirter Natronlauge nach der Methode von Houdureck (s. u.). Die nach diesen Methoden erhaltenen Basen wurden durch Uebereinstimmung ihrer eigenen Schmelzpunkte (42°), sowie der ihrer Pikrate und Acetylderivate als *p*-Chlor-*o*-amidophenetol identificirt.

2. Dichlor-*p*-amidophenetol,  
 $C_6H_2 \cdot (OC_2H_5) \cdot (NH_2) \cdot Cl_2$  (1. 4 ?).

36 g *p*-Phenacetin wurden in 200 ccm Eisessig gelöst, 17 g  $NaClO_3$  in wenig Wasser hinzugegeben und 60 ccm concentrirte Salzsäure unter Wasserkühlung auf einmal zugesetzt. Nach einigen Minuten wurden unter gutem Umrühren 300 ccm Wasser zugefügt,

<sup>1)</sup> Smith und Peirce, diese Berichte 13, 35.

der ausgefällte Krystallbrei am nächsten Tage abfiltrirt und aus demselben nach 3-maligem Umkrystallisiren mit Alkohol weisse, derbe Nadeln vom Schmp.  $162^{\circ}$  erhalten. Dieses Chlorphenacetin ist in Wasser fast ganz unlöslich, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol.

$C_{10}H_{11}O_2NCl_2$ . Ber. N 5.88, Cl 28.63.

Gef. » 6.25, » 28.88.

Bei der Reaction entstehen Nebenproducte, die namentlich bei Variirung der Mengen der Chlorirungsmittel und der Temperatur in grosser Menge auftreten. Es wurden ein bei  $145^{\circ}$  und ein bei  $132^{\circ}$  schmelzender, chlorhaltiger Körper isolirt; vom ersteren nur sehr wenig; letzterer ist, wie spätere Untersuchungen ergaben, das Mono-*o*-chlor-*p*-phenacetin.

Das obige Dichlorphenacetin vom Schmp.  $162^{\circ}$  wurde zur Verseifung mit der 10-fachen Menge concentrirter Salzsäure ca. 3 Stunden auf freier Flamme am Rückflusskühler gekocht. Das erhaltene Dichlor-*p*-Phenetidinchlorhydrat dissociirte beim Eindampfen der wässrigen Lösung und enthielt dann gewisse Mengen der in Wasser unlöslichen Base. Es ist in Wasser nicht leicht löslich und wird daraus mit concentrirter Salzsäure vollständig gefällt. Leicht löslich in Essigsäure und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Ligroin.

Die freie Base, die sich schon beim Kochen mit Wasser aus dem Chlorhydrat bildet, wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie bildet dann weisse Prismen, schmilzt bei  $63.5-64.5^{\circ}$  und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroin, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Bichromat und Salzsäure erzeugen in der Lösung einen erst dunkelgrünen, dann indigblau und rothviolett werdenden Niederschlag, Eisenchlorid nach einiger Zeit, gleich aber beim Erwärmen, einen rothen Niederschlag.

Das Sulfat ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, und bildet weisse Blättchen. Das Pikrat, lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol), schmilzt bei  $149-150^{\circ}$ .

Durch Einwirkung von  $SO_2Cl_2$  auf *p*-Phenacetin in Eisessiglösung wurde ebenfalls das Dichlorphenacetin vom Schmp.  $162^{\circ}$ , aber nicht in reinerer Form, erhalten.

3. *o*-(Chlor-*p*-Amidophenetol,  $C_6H_3.(OC_2H_5).(Cl).NH_2(1.2.4)$ .  
Schmp.  $66^{\circ}$ .

#### a) Aus *o*-Phenetidin.

*o*-Phenetidin wurde wie üblich diazotirt; die erhaltene Diazolösung, auf siedende, 10-procentige Kupferchlorürlösung getropft, ergab das *o*-Chlorphenetol, ein schwachgelbes Oel, das aus dem Reactions-

kolben mit Wasserdämpfen überdestillirte und bei ca. 208° fractionirt wurde<sup>1)</sup>.

Es wurde zur Nitrirung in die doppelte Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.38 unter guter Abkühlung getropft, die braune Reaktionsmasse in Wasser gegossen und nach einiger Zeit ein braunes Harz abfiltrirt. Nach dem Reinigen mit Wasser und Sodalösung und Umkrystallisiren aus Alkohol und Ligroin erhielt man schwach gelbliche Nadeln, die bei 82° schmolzen, das *p*-Nitro-*o*-Chlorphenetol<sup>2)</sup>.

Dieser Nitrokörper, mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, ergab ein schwer lösliches Doppelsalz, nach dessen Zersetzung mit Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat des *o*-Chlor-*p*-Amidophenetols in weissen Nadelbüscheln auskrystallisirte.

Das freie Phenetidin destillirte hieraus nach dem Versetzen mit Alkali mit Wasserdampf über; es bildet ein weisses Oel, das bald krystallinisch erstarrt; man erhält es nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol in rein weissen Nadelchen, die dem aus *p*-Phenacetin bereiteten Dichlor-*p*-Phenetidin sehr ähnlich sind (Schmp. 63.5—64.5°); es schmilzt auch nur wenig höher, nämlich bei 66°. Die Base ist jedoch weit beständiger, und ihr Chlorhydrat dissociirt beim Kochen oder Eindampfen mit Wasser nicht. Mit Bichromat und Salzsäure giebt sie nicht erst einen grünen Niederschlag wie das Dichlorderivat, sondern gleich einen rothvioletten. Das bei 167—170° schmelzende Pikrat (mikroskopisch kleine Nadeln) ist leichter löslich in Alkohol.

Das sowohl aus der freien Base, als auch aus dem Chlorhydrat unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat mittels Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylderivat, lange, weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol), schmilzt bei 132°.

#### b) Aus *p*-Phenacetin.

Es gelang ferner, dieses *o*-Chlor-*p*-Amidophenetol (Schmp. 66°) nach derselben Methode, nach welcher Hodureck das analoge *o*-Brom-*p*-Amidophenetol darstellte<sup>3)</sup>, durch Einwirkung von Chlorkalium auf *p*-Phenacetin zu gewinnen.

50 g Phenacetin wurden in 500 ccm Eisessig und 130 ccm Salzsäure gelöst und unter Abkühlung mit einer Chlorkaliumlösung versetzt, die durch Sättigen von 64 ccm 40-procentiger, heisser Natronlauge bereitet

<sup>1)</sup> L. Gattermann, diese Berichte 28 (1895), 2873.

<sup>2)</sup> Der Schmelzpunkt stimmt nicht ganz überein mit dem des bereits von Hallock (Amer. chem. Journ. 3, 21. Diese Berichte 14 (1881), 37) durch Behandeln von Aethyl-4-Nitrophenyläther mit KClO<sub>3</sub> und Salzsäure erhaltenen 2-Chlor-4-Nitrophenoläthers (Schmp. 78°), welcher vielleicht noch unrein war.

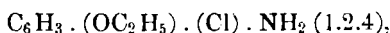
<sup>3)</sup> Hodureck, diese Berichte 30 (1897), 478.

war. Das Chlorphenacetin scheidet sich sofort krystallinisch aus und wird mit 500 ccm Wasser vollständig ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol wurden grosse, breite Nadeln vom Schmp.  $132^{\circ}$ , demselben des aus obigem *o*-Chlor-*p*-Amidophenetol dargestellten Acetylderivates, gewonnen.

Das Chlorphenacetin wurde durch 3-stündiges Kochen mit der 4-fachen Menge Salzsäure verseift und das erhaltene Chlorhydrat mit Alkali zersetzt. Die freie Base destillirte mit Wasserdämpfen als farbloses Oel, welches bald erstarrte, über. Aus Alkohol wurden breite, lange, weisse Nadeln erhalten, die denselben Schmelzpunkt von  $66^{\circ}$  wie das aus *o*-Phenetidin erhaltene *o*-Chlor-*p*-Amidophenetol zeigten.

Die Base gab ferner dieselben Farbenreactionen mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat, das in Alkohol leicht lösliche Sulfat und das bei  $168-170^{\circ}$  schmelzende Pikrat.

War für das aus *o*-Phenetidin erhaltene Chlorphenetidin das Chloratom als in ortho zur Phenolgruppe stehend bestimmt, so war für letztere, aus Acet-*p*-Phenetidin hergeleitete Chlorverbindung die *p*-Stellung der Amidogruppe festgesetzt, sodass nunmehr die Constitution dieser beiden Chlorphenetidine als *o*-Chlor-*p*-Amidophenetol von der Formel:



bestimmt war.

#### 4. *p*-Chlor-*m*-Amidophenetol, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{Cl}$ (1.3.4).

Zur Darstellung dieser Base wurde im *m*-Nitro-*p*-Amidophenetol<sup>1)</sup> (Schmp.  $113^{\circ}$ ) nach der Sandmeyer'schen Methode die Amidogruppe durch Chlor ersetzt. Das erhaltene *p*-Chlor-*m*-Nitrophenetol bildet, mehrmals aus Alkohol krystallisirt, lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln und ist mit Ausnahme von Wasser in allen Lösungsmitteln leicht löslich.



Dieses Nitrochlorphenetol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Chlorhydrat der Base mit concentrirter Salzsäure aus der Zinnlösung abgeschieden und nach Uebersättigen mit Natronlauge mit Wasserdampf überdestillirt.

Das dabei erhaltene Oel wird weder bei  $-12^{\circ}$  noch nach tagelangem Stehen im Exsiccator fest. Das Acetylderivat, farblose Blätter (aus Alkohol), schmilzt bei  $106^{\circ}$ , das in Alkohol etwas lösliche Pikrat, feine, hellgelbe Nadeln, bei  $111^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Beilstein, Handbuch II, 732. Privatmitth.

5. 2-Chlor-5-Amidophenetol,  $C_6H_3 \cdot (OC_2H_5) \cdot (Cl) \cdot NH_2(1.2.5)$ .

Als Ausgangsproduct diente das weiter unten beschriebene 2-Amido-5-Nitrophenetol, welches aus *o*-Phenacetin durch Nitrirung mittels Salpetersäure von 41° Bè. erhalten worden war. Es wurde diazotirt, und die Diazogruppe alsdann nach der Sandmeyer'schen Reaction durch Chlor ersetzt. Das erhaltene 2-Chlor-5-Nitrophenetol ist stark mit Harz verunreinigt und nur mit grossen Verlusten nach Aufkochen mit Thierkohle in Acetonlösung und Krystallisation aus Ligroïn zu reinigen. Es bildet schwach gelbe Nadeln, die bei ca. 64° schmelzen, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind und in Aether, Aceton, Benzol und Alkohol leicht, in Ligroïn schwerer und in Wasser fast garnicht löslich sind.

Die Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure ergab nach Entfernung des Zinns ein sich leicht oxydirendes Chlorhydrat, aus dem die Base nicht erst isolirt wurde.

Bei dieser Chlorirung nach Sandmeyer entsteht ferner als Nebenproduct, das von obigem bei 64° schmelzendem Chlornitrokörper durch seine weit geringere Löslichkeit in Aceton getrennt wird, ein Nitrokörper, der nach seiner Reduction mit  $SuCl_2 + HCl$  eine mit Wasserdämpfen flüchtige, sehr leicht oxydirbare Base ergab. Diazotirt und auf der mit  $\beta$ -Naphtol gebeizten Baumwollfaser ausgefärbt, gab sie ein tiefes Violet.

II. *Bromphenetidine.*1. *o*-Brom-*p*-Amidophenetol,  $C_6H_3 \cdot (OC_2H_5) \cdot (Br) \cdot NH_2(1.2.4)$ .  
Schmp. 47°.

Zur Darstellung dieser Base wurde nach den Angaben von Hodureck<sup>1)</sup> *p*-Phenacetin in Eisessiglösung unter Zusatz von Salzsäure mit einer Bromlauge, die durch Eintragen von Brom in heisse Natronlauge dargestellt wurde, bromirt, und das erhaltene *o*-Bromphenacetin mit concentrirter Salzsäure verseift. Die freie Base schmolz bei 47°. Das zum Vergleich mit den übrigen Bromphenetidinen dargestellte Salz der Pikrinsäure, mikroskopisch kleine, gelbe Nadelchen, schmolz bei 178–179°.

Dieselbe Base erhielten wir, wie weiter unten angeführt wird, auch durch Reduciren von *o*-Brom-*p*-Nitrophenetol, welches sich in Folge einer Atomwanderung beim Nitriren von *p*-Bromphenetol bildet.

<sup>1)</sup> Hodureck, diese Berichte 30 (1897), 478.  
Städel, Ann. d. Chem. 217, 67.

2. *p*-Brom-*o*-Amidophenetol,  $C_6H_3 \cdot (OC_2H_5) \cdot (NH_2) \cdot Br(1.2.4)$ .  
Schmp.  $53^\circ$ .

a) Darstellung aus *o*-Phenetidin.

Acet-*o*-phenacetin.

80 g Phenetidin wurden mit 60 g Essigsäureanhydrid drei Stunden lang auf freiem Feuer am Rückflusskühler erhitzt und darauf fractionirt. Nach Abdestilliren der gebildeten Essigsäure und des überschüssigen Anhydrides ging das Acetylderivat oberhalb  $250^\circ$  über. Der beim Erkalten erhaltene Krystallkuchen wurde auf Thontellern von etwas Oel getrennt und aus 60-procentigem Alkohol oder aus Ligroin in rein weissen Blättchen vom Schmp.  $79^\circ$  erhalten. Die Analyse ergab auf das Monoderivat stimmende Zahlen:

$C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. N 7.82. Gef. N 8.14.

*p*-Brom-Acet-*o*-Amidophenetol.

50 g obigen *o*-Phenacetins wurden in 500 ccm Eisessig gelöst. 125 ccm Salzsäure hinzugegeben und unter Abkühlung mit einer durch Eintragen von 60 g Brom in 65 ccm kochende Natronlauge (40 proc.) bereiteten Bromlauge versetzt, dann gleich mit 600 ccm Wasser ausgefällt. Aus der weissen, krystallinischen Masse wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ein bromhaltiges Acetylderivat vom Schmp.  $133^\circ$  gewonnen. Es krystallisirt aus 60-procentigem Alkohol in silberglänzenden Blättchen, die in Alkohol und Essigsäure ziemlich leicht, in Wasser fast ganz unlöslich sind. (In den Mutterlaugen befinden sich noch bedeutende Mengen niedriger schmelzender Nebenproducte.)

Die Stickstoffbestimmung stimmte auf ein Monobromderivat:

$C_{10}H_{12}O_2NBr$ . Ber. N 5.42. Gef. 5.74.

*p*-Brom-*o*-Amidophenetol.

Das Acetylderivat vom Schmp.  $133^\circ$  wurde durch 3-stündiges Erhitzen mit der 4-fachen Menge Salzsäure auf dem Wasserbade leicht verseift, und nach dem Erkalten das in Salzsäure fast unlösliche Chlorhydrat der Base in kleinen, weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten, die beim Trocknen auf dem Wasserbade etwas dissociirten. Die freie Base, hieraus mit Alkali abgeschieden, destillirte mit Wasserdampf glatt über und lieferte nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein weisse Nadeln vom Schmp.  $53^\circ$ .

Sie ist beständiger, als das isomere *o*-Brom-*p*-amidophenetol (Schmp.  $47^\circ$ ), reducirt im Gegensatz zu letzterem in alkoholischer Lösung Silbernitrat auch beim Erhitzen nicht und bildet ferner ein



auch in Schwefelsäure lösliches Sulfat. Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln und schmilzt schon bei 135—137° unter Zersetzung; es sublimirt beim Trocknen auf dem Wasserbade, ohne jedoch zu zerfallen.

Die Constitution dieser Base als *p*-Brom-*o*-Amidophenetol,  $C_6H_3 \cdot (OC_2H_5) \cdot (NH_2) \cdot Br(1.2.4)$ , ergibt sich aus ihrer Darstellung aus *o*-Amidophenetol und aus ihrer Identificirung mit der unten beschriebenen, ebenfalls bei 53° schmelzenden, aus *p*-Bromphenetol erhaltenen Base. Sie ist vielleicht ebenfalls identisch mit der von Städel (Ann. d. Chem. 217, 62) beschriebenen, der ihr den Schmelzpunkt 57° giebt.

#### b) Darstellung aus *p*-Bromphenetol.

Das *p*-Bromphenetol wurde nach der Methode von Sandmeyer durch Diazotirung von *p*-Phenetidin und Eintropfen der Diazolösung in eine auf dem Wasserbade erhitze 10-procentige Kupferchlorür-Lösung dargestellt und unter Einleiten von schwefliger Säure bei 227° als hellgelbes Oel destillirt. Die Ausbeute ist gut.

#### Nitriren des *p*-Bromphenetols (Wanderung des Bromatoms).

Es wurde wie bei Nitrirung des *p*-Chlorphenetols 1 Theil des Phenetols in 2 Theile Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.485 unter beständigem Umrühren eintropfen gelassen; da aber die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Kühlen mit Wasser scheinbar noch zu heftig vor sich ging, wurde die Salpetersäure bis auf —10° abgekühlt. Auch bei dieser Temperatur gehalten, geht die Reaction energisch unter Braunfärbung der Flüssigkeit vor sich. Nach Beendigung des Eintropfens wird sofort in Eiswasser gegossen. Am anderen Tage wurde abgesogen, wobei ein schweres, gelbes Oel mitabfließt und eine hellgelbe, weiche Masse zurückbleibt.

Diese, etwa der Hälfte der angewandten Bromphenetolmenge entsprechend, wurde mit Alkali von etwas bei der Reaction entstandnem Nitrophenol und durch Ausbreiten auf Thontellern von dem noch anhaftenden Oel befreit. Aus der Lösung in 5 Theilen Alkohol krystallisirten feine, schwefelgelbe Nadeln, die nach nochmaliger Umkrystallisation bei 98° schmelzen und fast weiss aussehen. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf ein Mononitroderivat.

$C_8H_5O_3NBr$ . Ber. N 5.70. Gef. N 6.12.

Die Mutterlaugen dieses bei 98° schmelzenden Nitrobromphenetols enthielten noch grössere Mengen eines ebenfalls schwefelgelben, in Blättchen krystallisirenden, schwer zu reinigenden Nitrobromproductes, dessen Schmelzpunkt bei ca. 66° lag und das, wie weiter unten ersichtlich, grösstentheils aus *p*-Brom-*o*-nitrophenetol bestand.

*o*-Brom-*p*-amidophenetol.

13 g des Bromnitrophenetols vom Schmp. 98° wurden nach und nach in ein auf freier Flamme zum Kochen erhitztes Gemenge von 45 g Zinnchlorür und 56 ccm Salzsäure eingetragen. Das schon in der Hitze ausfallende Zinndoppelsalz wird nach dem Erkalten abfiltrirt, und hieraus durch einiges Erwärmen mit Natronlauge die freie Base zunächst als braunes Oel abgeschieden. Sie destillirte mit Wasserdampf nur schlecht und wurde deshalb von der Zinn-Natronlauge-Lösung durch Abfiltriren auf ein nasses Filter getrennt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben 7 g brauner Krystalle, die, mit Ligroin unter Zusatz von Thierkohle 1/2 Stunde aufgekocht, harte, breite, weisse Blätter ergaben, die bei 47° schmolzen.

Da dieser Schmelzpunkt genau mit dem des von Hodureck (l. c.) dargestellten *o*-Brom-*p*-amidophenetols übereinstimmte, wurden die Eigenschaften beider Basen verglichen, und es ergab sich in der That eine vollständige Uebereinstimmung derselben:

1. Die alkoholische Lösung der Base reducirt Silberlösung bereits in der Kälte unter Bildung eines Silberspiegels.

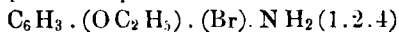
2. Das Sulfat ist in Schwefelsäure unlöslich.

3. Das aus der Base durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylderivat, weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol), zeigte den Schmelzpunkt 114°. Hodureck giebt 107° an, wir fanden jedoch auch für unser nach Hodureck bereitetes *o*-Brom-*p*-amidophenetol den Schmelzpunkt 112—113°.

4. Das pikrinsaure Salz, hellgelbe Nadeln aus Alkohol, schmolz wie das gleichzeitig bereitete der Hodureck'schen Base bei 178—179° unter Zersetzung und Schwärzung.

5. Die Diazoverbindungen beider Basen, auf der mit  $\beta$ -Naphtol gebeizten Baumwollfaser gekuppelt, gaben beide dasselbe, etwas gelbstichige Roth.

Die Base muss also, trotz ihrer Darstellung aus *p*-Bromphenetol, als das *o*-Brom-*p*-amidophenetol der Formel:



angesehen werden. Es tritt also hier im Laufe der Nitrirung eine Wanderung des Bromatoms von der *p*-Stellung nach der *o*-Stellung ein<sup>1)</sup>. Der bei 98° schmelzende Nitrokörper ist also als das bereits

<sup>1)</sup> Beim Nitriren des *p*-Bromanisols hatten wir seiner Zeit keine Wanderung des Bromatoms beobachten können. (Diese Berichte 29 (1896), 2598.) Diese Wanderung bei dem *p*-Bromphenetol veranlasste uns, die Nitrirung des *p*-Bromanisols noch einmal unter sorgfältiger Prüfung der Nebenproducte zu untersuchen.

Beim Nitriren mittels eines Gemenges von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur erhielten wir wie früher

von Städel (Ann. d. Chem. 217, 67) beschriebene 2-Brom-4-nitrophenetol anzusehen, welches ebenfalls bei 98° schmolz.

Wir gewannen auch denselben Körper aus *o*-Bromphenetol durch Nitriren desselben mit einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.485 bei -10°, ein neuer Beweis für seine Constitution.

#### Reduction des öligen Nitrokörpers.

Das Nebenproduct der Nitrirung des *p*-Bromphenetols, das von dem Gemenge der Nitrobromkörper vom Schmp. 98° und 66° abgesogene Oel, wurde zur Entfernung der Phenole im Scheidetrichter mit Sodalösung ausgeschüttelt, bis letztere fast farblos ablief. Aus derselben wurden nach Fällen mit Salzsäure aus verdünntem Alkohol kleine, gelbe, in Wasser etwas lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 114° erhalten, vielleicht identisch mit dem bei 118.2° schmelzenden Bromdinitrophenol Körner's <sup>1)</sup>,  $C_6H_2 \cdot (OH) \cdot (Br) \cdot (NO_2)_2$  (1.2.4.6).

als Hauptproduct *o*-Nitro-*p*-bromanisol vom Schmp. 85°, doch fanden wir unter den Nebenproducten ein bei 117° schmelzendes Phenol, wahrscheinlich das *o*-Bromdinitrophenol Körner's,  $C_6H_2 \cdot (OH) \cdot Br \cdot (NO_2)_2$  (1.2.4.6), (Jahresberichte Fittica 1875, 337) und ferner eine bromhaltige stickstofffreie Verbindung, feine, farblose, bei 59° schmelzende Nadeln, die wahrscheinlich das ebenfalls bei 59° schmelzende Dibromanisol Körner's vorstellen:  $C_6H_3 \cdot (OCH_3) \cdot (Br)_2$  (1.2.4) (Ann. d. Chem. 137, 205).

Bei Nitration des *p*-Bromanisols mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.485 bei -10° erhielten wir ein Gemenge von Nitrokörpern, aus dem durch Umkrystallisation aus Ligroin das *o*-Nitro-*p*-bromanisol vom Schmp. 85° gewonnen wurde. Das Isomere, das sich im Falle einer Wanderung hätte bilden können, fand sich nicht vor, wohl aber dasselbe Phenol wie oben:  $C_6H_3 \cdot (OH) \cdot (Br) \cdot (NO_2)_2$  (1.2.4.6). Desgleichen fand bei Reduction eines öligen Nebenproductes die Abscheidung eines nicht reducibaren Körpers statt, der aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirte, bei 87° schmolz und das von Reinecke (diese Berichte 7 (1866), 366) beschriebene Tribromanisol,  $C_6H_2 \cdot (OCH_3) \cdot Br_3$  (1.2.4.6), vom gleichen Schmelzpunkte zu sein schien.

Der reducirte Theil lieferte das *o*-Amido-*p*-bromanisol vom Schmp. 97° (Städel, Ann. d. Chem. 217, 59) und eine stickstoff- und bromhaltige Base, deren lange, farblose Nadeln (aus Ligroin) bei 60° schmolzen; ihr Acetylderivat zeigte den Schmelzpunkt 127°.

Das durch Reduction von *p*-Nitro-*o*-bromanisol zur Controlle dargestellte *p*-Amido-*o*-bromanisol, weisse Blättchen und nicht ein »rothbraunes Oel«, wie Städel (Ann. d. Chem. 217, 68) angiebt, schmilzt bei 64°, sein Acetylderivat bei 111°.

Es erhellt also aus diesen Untersuchungen, dass, wenn die Bromwanderung beim Nitriren des *p*-Bromanisols auch minder leicht, als beim *p*-Bromphenetol von Statten geht, sie dennoch eintritt, wie aus den Nebenproducten, die Derivate des *o*-Bromanisols sind, ersichtlich ist.

<sup>1)</sup> Jahresberichte Fittica 1875, 337.

Versuche, durch Krystallisation aus Alkohol, Aether oder Ligroin aus dem öligen Nitrokörper einen festen Körper zu erhalten, misslangen. Er wurde deshalb langsam in ein auf dem Wasserbade erhitztes Gemenge von Zinn und Salzsäure zur Reduction eingetragen. Der grössere Theil wurde reducirt, ein anderer schied sich als schwarzes Oel ab, von dem die Zinndoppelsalz-Lösung leicht abfiltrirt werden konnte.

Das Oel selbst gab nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nach Kochen mit Thierkohle grosse, rein weisse Nadeln, die bei 71° schmolzen. Sie enthalten viel Brom und keinen Stickstoff, sind auch weder in Alkali noch in Säuren löslich und dürften vielleicht das Tribromphenetol Varda's,  $C_6H_2 \cdot (OC_2H_5) \cdot Br_3(1.2.4.6)$ , vom Schmp. 60° oder 72—73° sein<sup>1)</sup>.

Das Hauptproduct der Reduction, obiges Zinndoppelsalz, wurde mit Alkali zersetzt und gleich mit Wasserdampf überdestillirt. Das erhaltene farblose Oel wird bald fest und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 53°. Die Base, weisse Nadeln, ist löslich in Aether, Alkohol, Ligroin, sowie etwas auch in Wasser.

Diese Eigenschaften wiesen darauf hin, dass diese Base mit dem aus *o*-Phenacetin und Bromlauge dargestellten Brom-*o*-Amidophenetol, das ebenfalls bei 53° schmilzt, identisch ist. Zur näheren Identificirung wurden das Acetylderivat und das Pikrat dargestellt. Letzteres krystallisirt in gelben Nadeln und besitzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 135—137°, genau wie das aus Brom-*o*-Amidophenetol bereitete.

Das Acetylderivat, durch 1½-stündiges Erhitzen auf 100° mit Essigsäureanhydrid gewonnen, in Wasser gegossen und aus 50-procentigem Alkohol in weissen Nadeln erhalten, schmolz bei 133°, dem Schmelzpunkte des aus *o*-Phenacetin bereiteten Brom-*o*-Amidophenacetins.

Es sind somit diese beiden, bei 53° schmelzenden Bromamidophenetole als mit einander identisch anzusehen. Für das aus *o*-Phenacetin mit Bromlauge bereitete war die Ortho-Stellung der Amidogruppe erwiesen, für letzteres Bromamidophenetol durch seine Darstellung aus *p*-Bromphenetol die Para-Stellung des Bromatoms, sodass also beide Basen als

*p*-Brom-*o*-Amidophenetol,  $C_6H_3 \cdot (OC_2H_5) \cdot (NH_2) \cdot Br(1.2.4)$ , anzusehen sind.

Diese nämliche Base erhielten wir ebenfalls durch Reduction des bei ca. 66° schmelzenden Productes, welches sich in ziemlicher Menge

<sup>1)</sup> Varda, Gazetta 23, 2, 494.

beim Nitriren des *p*-Bromphenetols gebildet hatte, und sich von dem bei 98° schmelzenden *o*-Brom-*p*-Nitrophenetol durch grössere Löslichkeit in Alkohol trennen liess. Durch Umkrystallisiren war keine constant schmelzende Verbindung zu erzielen, erst bei der Reduction zeigte es sich, dass das Gemenge zum grösseren Theil aus *p*-Brom-*o*-Nitrophenetol besteht. Eine Verbindung dieser Constitution ist von Hallock (Amer. 3, 20) und von Stadel (Ann. 217, 57) mit dem Schmp. 47° und 43° beschrieben worden.

### III. Nitrophenetidine.

#### 1. *p*-Nitro-*o*-Amidophenetol, $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1.2.4)$ . Schmp. 97°.

Diese Verbindung wurde wie das analoge *m*-Nitro-*p*-Amidoanisol nach dem französischen Patent No. 271908 vom 4. November 1897 der Chemischen Fabrik Thann-Mühlhausen dargestellt.

In eine Auflösung von 10 g *o*-Phenacetin (Acet-*o*-Amidophenetol) in 40 g concentrirter Schwefelsäure von 66° Bé. und 10 g Eisessig wurde bei 0° allmählich ein Gemenge von 8.4 Salpetersäure (40° Bé.) und 16.8 concentrirter Schwefelsäure (66° Bé.) eingetropft, und das erhaltene braune Oel in Wasser gegossen. Die abgeschiedene, gelbe, fein-krystallinische Substanz wird abfiltrirt, mit Soda gewaschen und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. 196° erhalten. Die Analyse ergab die auf ein Mono-Nitrophenacetin stimmenden Zahlen:

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ . Ber. N 12.50. Gef. N 12.49.

Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe wurde dieses Acetylderivat verseift, diazotirt und verkocht; man erhielt so das *p*-Nitrophenetol vom Schmp. 58—59°).

Die durch Verseifung des wie oben angeführt gewonnenen Nitrophenacetins erhaltene Base ist also das *p*-Nitro-*o*-Amidophenetol. Sie bildet orangefarbene Nadeln oder gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol), ist in Aether, Alkohol, Aceton leicht, in Ligroin und Wasser schwer löslich, schmilzt bei 97° und bildet ein leicht lösliches, schwefelsaures Salz. Dasselbe ist im Unterschied zu untenstehendem Isomeren ziemlich beständig und in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich.

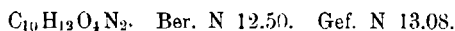
#### 2. *m*-(5)-Nitro-*o*-(2)-Amidophenetol, $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1.2.5)$ ,

wurde ebenfalls nach den im obigen französischen Patent für das Anisol angegebenen Vorschriften dargestellt. 13 g *o*-Phenacetin wur-

<sup>1)</sup> Willgerodt, diese Berichte 15, 1002. Fritsche, Ann. d. Chem. 110, 166.

den allmählich in 200 g Salpetersäure von 41° Bé. bei einer Temperatur von 25–40° eingetragen, darauf in Wasser gegossen und filtrirt. Nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser gelang es, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aceton und Alkohol nur geringe Mengen des bei 165° schmelzenden 2-Acetamido-5-Nitrophenetols zu gewinnen. Die Hauptmenge blieb vielmehr in den Mutterlaugen, mit den Isomeren ein ziemlich constant bei 150° schmelzendes Gemenge bildend. Aus demselben wurde mittels des in dem Patent für die analogen Anisidine angegebenen Verfahrens nach der Verseifung das 5-Nitro-2-Amidophenetol als in 12-procentiger Schwefelsäure unlösliches Sulfat gefällt.

Die bei 165° schmelzende Acetylverbindung, gelbe, in Alkohol lösliche Nadeln, wurde analysirt:



Die Verseifung mit concentrirter Salzsäure ergab das Chlorhydrat der bei 90° schmelzenden, aus verdünntem Alkohol in tief gelben Nadeln krystallisirenden Base. Diese ist in Alkohol, Aether, Aceton leicht, in Wasser und Ligroin schwer löslich und bildet, wie bereits erwähnt, im Unterschied vom *p*-Nitro-*o*-Amidophenetol ein schwer lösliches Sulfat, das beim Erhitzen wenig beständig ist.

Die wie oben bei dem Isomeren ausgeführte Eliminirung der Amidogruppe ergab das bei 34° schmelzende *m*-Nitrophenetol<sup>1)</sup>. Andererseits giebt die Nitrobase bei ihrer Reduction ein *p*-Diamin, ebenso wie das auf dieselbe Art dargestellte Anisidin, sodass hiermit die Constitution als  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{NO}_2$  (1.2.5) bewiesen ist.

Die verschiedenen, oben beschriebenen Basen wurden einerseits zur Erzeugung von Farbstoffen auf der mit  $\beta$ -Naphthol gebeizten Faser benutzt, andererseits wurden aus ihnen einige Azofarbstoffe dargestellt, hierunter insbesondere die Combinationen mit Salicylsäure, mit Naphtholsulfosäure-1.4, mit »R«-Salz, mit Amidonaphtholsulfosäure »G« und mit Chromotropsäure.

Ohne auf die Einzelheiten der Druck- und Färb-Versuche, die von den »Höchster Farbwerken« ausgeführt wurden, näher einzugehen, können wir aus den Mittheilungen, die uns freundlicher Weise von diesen Werken zugehen, die folgenden Schlüsse ziehen:

1. Beim Druck besitzt der auf der Faser mittels der oben beschriebenen Chlorderivate entwickelte  $\beta$ -Naphtholazokörper eine orange-rothe Nuance, gelber, minder lebhaft und weniger lichtbeständig, als der mit den Bromderivaten als Ausgangsproduct erhaltene Azokörper.

<sup>1)</sup> Bantlin, diese Berichte 11, 2100.

Derjenige der Base  $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).Cl(1.2.4)$  ist ein wenig mehr violett, als der der Base  $C_6H_3.(OC_2H_5).(Cl).NH_2(1.2.4)$ .

Der Azofarbstoff des *p*-Brom-*o*-Amidophenetols ist von einer schwach gelberen Nuance, als der des *o*-Brom-*p*-Amidophenetols. Er wird noch gelber durch Kochen mit Seife.

2. Vergleicht man die mittels der Diazokörper dieser Basen durch Entwickeln auf der mit  $\beta$ -Naphtol gebeizten Baumwollfaser erhaltenen Ausfärbungen unter einander, so findet man, was die Chlorderivate anbetrifft, dass dasjenige des *o*-Amidophenetols,  $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).Cl(1.2.4)$ , die violettste Nuance liefert, darauf folgt die *o*-Chlorverbindung des *p*-Amidophenetols und endlich die beiden des *m*-Amidophenetols:  $C_6H_3.(OC_2H_5).(Cl).NH_2(1.2.5 \text{ und } 1.4.5)$ , welche die am stärksten orangefarbene Nuance aufweisen.

Dasselbe zeigt sich auch bei den beiden Bromderivaten, die wir prüften:  $C_6H_3.(OC_2H_5).(Br).NH_2(1.2.4 \text{ und } 1.4.2)$ ; sie gaben im Uebrigen mehr violette Nuancen, als die entsprechenden Chlorverbindungen. Ferner bemerkte man, dass das Chlorderivat, dessen Ausfärbung am meisten nach Orange hin schlug, ja sogar eine lebhaft Orange-Nuance aufwies, nämlich:  $C_6H_3.(OC_2H_5).(Cl).NH_2(1.4.5)$ , dasjenige ist, in welchem das Chloratom der Amidogruppe am nächsten steht.

Das *o*-Amidophenetol selbst giebt eine violetttere Nuance, als sein in *p*-Stellung zur  $OC_2H_5$ -Gruppe gechlortes Derivat; dasselbe liefert jedoch noch ein violettes Roth. Es scheint, dass die Einführung des Chloratoms die sonst allein durch die Amidogruppe bestimmte Nuance modificirt, und dies um so stärker, je mehr es in deren Nachbarschaft steht.

Die weitere Thatsache, dass nach den Färbeversuchen die Verbindung:  $C_6H_3.(OC_2H_5).(Cl).NH_2(1.2.4)$  eine weniger braune Nuance, als das nicht substituirte *p*-Amidophenetol giebt, rührt vielleicht ebenfalls von einer theilweisen Neutralisirung der Amidogruppe unter dem Einfluss des Chlors her. — Bei den Nitroderivaten ist es die Verbindung:  $C_6H_3.(OC_2H_5).(NO_2).NH_2(1.3.4)$ , welche die violettste Nuance liefert, während die Verbindung:  $C_6H_3.(OC_2H_5).(NO_2).NH_2(1.2.4)$  eine orangerothe Nuance giebt. (P. A. der Farbwerke Höchst 10058 und 10908.) Hinzugefügt sei noch, dass die Verbindung:  $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1.2.5)$ , die wir ebenfalls darstellten, eine etwas weniger violette Nuance giebt, als das *m*-Nitro-*p*-amidophenetol, während:  $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1.2.4)$  ein Orangeroth zeigt. Dies wurde übrigens für das entsprechende Nitroanisidin bereits in einem Patent der Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse (P. A. F. 10233) angekündigt. Die bei den Chlor- und Brom-Derivaten gemachten Beobachtungen können also hier keine Anwendung finden. Was man von unseren Färbeversuchen ableiten kann, ist nur die

Thatsache, dass die Verbindung:  $C_6H_3 \cdot (OC_2H_5) \cdot (NH_2) \cdot NO_2$  (1.2.4) eine weit stärker orangefarbene Nuance giebt, als die correspondirenden Verbindungen, die an Stelle der Nitrogruppe ein Chlor- oder Brom-Atom besitzen.

3. Was die Azofarbstoffe ganz im Allgemeinen anbetrifft, so gleichen die Derivate der Salicylsäure sehr dem Alizaringelb, die der Naphtolsulfosäure-1.4 und des »R«-Salzes sind mit dem Victoriascharlach G und R, dem Neu-Coccin O oder dem Anthracenroth vergleichbar; der aus Chromotropsäure mit *o*-Chlor-*p*-amidophenetol erhaltene Azofarbstoff hat dieselbe Nuance wie Chromotrop 6 B.

Der Unterschied in der Nuance der verschiedenen Derivate ist nicht besonders stark.

a) Farbstoffe mit dem »R«-Salz.

Die Derivate der Brombasen:  $C_6H_3 \cdot (OC_2H_5) \cdot (Br) \cdot NH_2$  (1.2.4 und 1.4.2) besitzen eine mehr violette und lebhaftere Nuance, als die der entsprechenden Chlorbasen und der Dichlorbase.

Die Derivate der Basen, in denen das Halogen sich in *p*-Stellung befindet, zeigen violetttere Nuancen, als diejenigen, in denen das Halogen sich in *o*-Stellung zur  $OC_2H_5$ -Gruppe befindet.

b) Farbstoffe mit der Naphtolsulfosäure-1.4.

Das Derivat der Base:  $C_6H_3 \cdot (OC_2H_5) \cdot (Br) \cdot NH_2$  (1.2.4) besitzt dieselbe Nuance, wie das der entsprechenden Chlorbase. Die Base, in der sich das Chlor in *p*-Stellung befindet, liefert einen Farbstoff von violetterer Nuance, als diejenige, bei der dasselbe in *o*-Stellung zur  $OC_2H_5$ -Gruppe steht.

c) Farbstoffe mit Amidonaphtolsulfosäure »G«.

Es zeigte sich nur ein ganz geringer Unterschied zwischen den in saurer und alkalischer Lösung dargestellten Farbstoffen; man konnte nur feststellen, dass die Bromderivate Farbstoffe von etwas braunerer Nuance lieferten.

4. Was schliesslich das Widerstandsvermögen gegen Waschen, Seifen und Walken anbetrifft, so zeigte sich kein merklicher Unterschied zwischen den verschiedenen Farbstoffen.

Die von den Brombasen abgeleiteten Farbstoffe widerstanden besser der Einwirkung des Lichtes, als die der Chlorderivate.

Genf, 9 rue du Stand.