

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhält man die **Tetracetyl-Verbindung** in Form grünlich gefärbter Flocken, die bei ganz kurzer Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure farblos werden. Die Verbindung ist in Alkohol leichter löslich als die nicht acetylierte Base und schmilzt bei 255—256°.

0.0926 g Subst.: 9 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{60}H_{74}O_4N_8$. Ber. N 11.55. Gef. N 11.39.

Oxydiert man sie mit Bleisuperoxyd, so erhält man einen Farbstoff, der in gleich konzentrierter Lösung dieselbe grüne Farbe wie das Toluylendiamin-Derivat zeigt und auf Baumwolle mit genau demselben Ton zieht.

3. Doppel-Indamin- und -Azin-Farbstoffe.

Tetramino-diphenyl-hexan kondensiert sich in schwach salzsaurer Lösung mit salzsaurem Nitroso-dimethylanilin (2 Mol.) sofort zum Bis-Toluylenblau, das durch Natriumacetat fest ausgefällt werden kann. Leider ist der Farbstoff amorph und ließ sich auch durch Umlösen nicht in krystallisierte Form bringen. Er färbt — und dasselbe gilt auch für das aus Tetramino-diphenyl-octan dargestellte Produkt — die Faser in blauen Tönen an, die gegenüber dem gewöhnlichen Toluylenblau keinen Unterschied erkennen lassen. Werden die beiden »Doppel-Blaus« in wäßriger Lösung gekocht, so findet der bekannte Farbenübergang in Rot statt; die beiden »Doppel-Rots« färben die Faser wieder in fast denselben Tönen an, wie das Wittsche Toluylenrot, nur daß die Nuance ein ganz klein wenig violettstichiger erscheint.

186. Stefan Goldschmidt:

Zur Existenz des Phenyl-diimids.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. April 1913.)

Im letzten Heft der Berichte¹⁾ berichtet Vaubel auf Grund einer Arbeit von Forsters und Withers²⁾ seine Angabe, daß bei der alkalischen Reduktion von Diazo-amidobenzol Phenyl-diimin entstehe, dahin, daß das vermeintliche Diimin ein Gemisch von Anilin und Diazobenzol-imid gewesen sei. Gelegentlich von Versuchen zur Darstellung des Phenyl-diimins, die ich hier kurz wiedergeben will, habe

¹⁾ B. 46, 1115 [1913].

²⁾ Soc. 103, 266.

ich die Angaben Vaubels nachgeprüft und hierbei die fragliche Substanz als reines Diazo-benzol-imid¹⁾ charakterisieren können. Es entsteht aus Benzol-diazonium-chlorid, das sich beim Ansäuern von Diazo-amidobenzol bildet und aus Phenyl-hydrazin, das bei der alkalischen Reduktion des Ausgangsmaterials entstanden ist. Die Bildung des Diazobenzol-imids kommt also nicht, wie Vaubel meint, durch Reduktion des Diazoamidobenzols, sondern sekundär aus den gebildeten Reaktionsprodukten zustande.

Daß das Phenyl-diimin keinesfalls die von Vaubel angegebenen Eigenschaften haben könne, war schon zu Beginn der Versuche vor auszusehen, nach all dem, was bis jetzt von der Stabilität der Körper aus dieser Reihe bekannt ist. Denn weder Thiele²⁾ konnte durch Zersetzung des azo-dicarbonsauren Kaliums mit Säuren das freie Diimin gewinnen, noch war es möglich, auf analogen Wege³⁾ vom phenyl-azo-carbonsaurem Kalium zum Phenyl-diimin zu gelangen. Ich versuchte deshalb durch Oxydation von Phenylhydrazin, bezw. (aus experimentellen Gründen) von *p*-Brom-phenylhydrazin, bei sehr tiefer Temperatur das gesuchte Ziel zu erreichen; denn bei Zimmertemperatur findet die Einwirkung von Bleisuperoxyd, Silberoxyd, Chinon usw. nur unter Stickstoffentwicklung statt. Da aber alle Oxydationsmittel, ausgenommen Chinon, schon bei 0° ihre Wirkung verlieren, so war ich schließlich hierauf beschränkt; in der Tat findet auch bei -60°⁴⁾ Oxydation des Hydrazins ohne jede Gasentwicklung statt. Das Chinon läßt sich fast vollständig aus der Lösung als schwer lösliches Chinhydron entfernen, wenn man das Doppelte der berechneten Menge anwendet. Daß in der bei -60° filtrierten und reduzierten Lösung wirklich Phenyl-diimin und nicht etwa ein komplizierteres Oxydationsprodukt vorhanden ist, ergibt sich aus der leichten Zersetzlichkeit der Lösung, die schon beim Anwärmen mit der Hand deutliche Gasentwicklung zeigt und ihren rotgelben Ton ziemlich stark verblassen läßt. Außerdem kann man durch Reduktion mit ätherischer Zinnchlorürlösung in guter Ausbeute das Hydrazin zurückerhalten. Trotzdem gelang es nicht, den gesuchten Körper rein darzustellen, da er keinerlei Neigung zur Bildung von Salzen oder Doppelsalzen zu zeigen scheint. Auch mit sehr reaktionsfähigen Körpern, wie wasserfreier Blausäure, Diphenyketen usw., tritt das in Lösung vorhandene

¹⁾ Der Unterschied gegenüber den Angaben Forsters beruht wohl auf den veränderten Versuchsbedingungen.

²⁾ A. 270, 42; 271, 129.

³⁾ Wiedmann, B. 28, 1927 [1895]; Hantzsch, B. 28, 1925 [1895]; Thiele, B. 28, 2600 [1895].

⁴⁾ Noch bei -20° findet Stickstoffentwicklung statt.

Diimin nicht in Reaktion, wenigstens nicht bei den tiefen Temperaturen, die die Unbeständigkeit des Körpers zur Voraussetzung machen. Und auf Tribrom-phenylhydrazin, bei dem größere Stabilität des Oxydationsprodukts zu erwarten war, ist Chinon ohne Einwirkung.

Experimentelles.

Reduktion des Diazo-amido-benzols.

100 g Diazo-amido-benzol werden mit $\frac{3}{4}$ l Alkohol übergossen, 100 g Zinkstaub, 120 g Stangenkali zugefügt und eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Jetzt ist der tiefrote Ton der Lösung in reines Gelb übergegangen, aber trotzdem noch ganz unverändertes Diazo-amido-benzol vorhanden¹⁾. Man kocht noch eine Stunde, destilliert den Alkohol innerhalb dreier weiteren Stunden möglichst vollständig ab, dekantiert die Flüssigkeit vom Zinkstaub und gießt in Wasser. Wenn man dann unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert hat, geht bei der Wasserdampf-Destillation eine reichliche Menge eines gelben Öls über, das beim Fraktionieren im Vakuum bei 12 mm den Sdp. 65–68° zeigt. Durch Kondensation mit Benzylecyanid²⁾ ließ es sich als reines Phenylazid identifizieren; das Kondensationsprodukt hat den richtigen Schmp. 178–179°.

Oxydation des *p*-Brom-phenylhydrazins.

Man verwendet zur Oxydation zweckmäßiger *p*-Bromphenylhydrazin und nicht Phenylhydrazin, da dies bei der tiefen Reaktionstemperatur ein schwer lösliches Salz mit Hydrochinon bildet, welches ausfällt. Als zweckmäßigste Vorschrift habe ich folgende ausprobiert.

0.93 g *p*-Brom-phenylhydrazin werden in 50 ccm trockenem Äther gelöst und dann unter ständigem Schütteln im Äther-Kohlensäure-Gemisch auf –60° abgekühlt. Jetzt läßt man – immer unter Schütteln – im Verlauf einer Stunde eine Lösung von 1.1 g (= 2 Mol.) Chinon in 50 ccm Äther zutropfen, wobei Zutritt von Feuchtigkeit und Kohlensäure peinlich auszuschließen ist; dabei findet allmählich eine reichliche Chinhydron-Ausscheidung statt. Nachdem alles vereinigt, schüttelt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde und saugt dann bei –60° rasch vom Chinhydron ab. Das Filtrat hat eine gelbe Farbe, intensiver als die von reinem Chinon in Äther, beim Erwärmen tritt Stickstoffentwicklung ein, die gelbe

¹⁾ Gießt man jetzt in Wasser, so erhält man nach mehrmaligem Umkristallisieren ganz reines Diazo-amido-benzol vom Schmp. 98–98.5°. Es weist von den in der Literatur angegebenen Daten einige Unterschiede auf, die ich berichtigen möchte: Es löst sich in allen Lösungsmitteln mit schwach gelber Farbe, in festem Zustand ist es schwefelgelb. Mit metallischem Natrium entsteht ein reingelbes Natriumsalz, der rote Ton fehlt vollständig.

²⁾ Dimroth, B. 35, 4058 [1902].

Farbe der Lösung wird schwächer und bekommt einen Stich ins Braune.

Reduktion des Filtrats.

Läßt man zum Filtrat etwa 5 ccm einer ätherischen Zinnchlorürlösung¹⁾ fließen, so wird sie nahezu entfärbt. Beim allmählichen Erwärmen wird der Niederschlag leicht schmierig, deshalb macht man den Äther mit Natronlauge stark alkalisch, trennt ab und schüttelt nochmals aus. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleibt ein bräunliches, rasch erstarrendes Öl, das schwach nach Brombenzol riecht. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin haben die Krystalle den Schmelzpunkt des reinen *p*-Brom-phenylhydrazins 107°. (Man erhielt so 0.6 g Rohausbeute an *p*-Brom-phenylhydrazin und 0.8 g Chinhydon.)

187. Wilhelm Biltz: Zur Kenntnis des diastatischen Stärke-Abbaues.

(Eingegangen am 14. April 1913.)

Nach einer vorläufigen Mitteilung unserer hiesigen Ergebnisse²⁾ über die Molekulargröße der Stärke-Abbauprodukte verschiedenen Reinheitsgrades und verschiedener Herkunft wurde von einigen Fachgenossen meine Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß es aussichtsvoll sein könne, die Produkte eines einzigen Abbauprozesses nach der osmotischen Methode zu prüfen.

Auf die freundliche Einladung Hrn. Professor A. Kochs in Göttingen wurde der systematische Abbau einer größeren Menge Stärkekleisters in dem von ihm geleiteten Institut für landwirtschaftliche Bakteriologie vorgenommen. 350 g gewaschener Kartoffelstärke wurden mit 7500 ccm Wasser verkleistert. Zur Zeit Null wurde der Kleister mit 25 ccm einer Enzymlösung vermischt, die durch je einstündige Extraktion von zweimal je 250 g geschroteten Malzes mit 500 ccm kalten Wassers gewonnen war. Die Temperatur der Mischung betrug 56°. Die Verflüssigung des Stärkekleisters trat fast sofort ein; der Abbau wurde durch die Jodreaktion verfolgt und

¹⁾ Wie sie Dimroth, B. 40, 2376 [1907], zur Reduktion des Phenylazids verwendet.

²⁾ Vergl. die demnächst in der Z. f. physik. Chem. erscheinende Abhandlung »Über den osmotischen Druck der Kolloide. Fünfte Mitteilung: Zur Kolloidchemie der Dextrine«. Vergl. ferner B. 46, 1377 [1913].