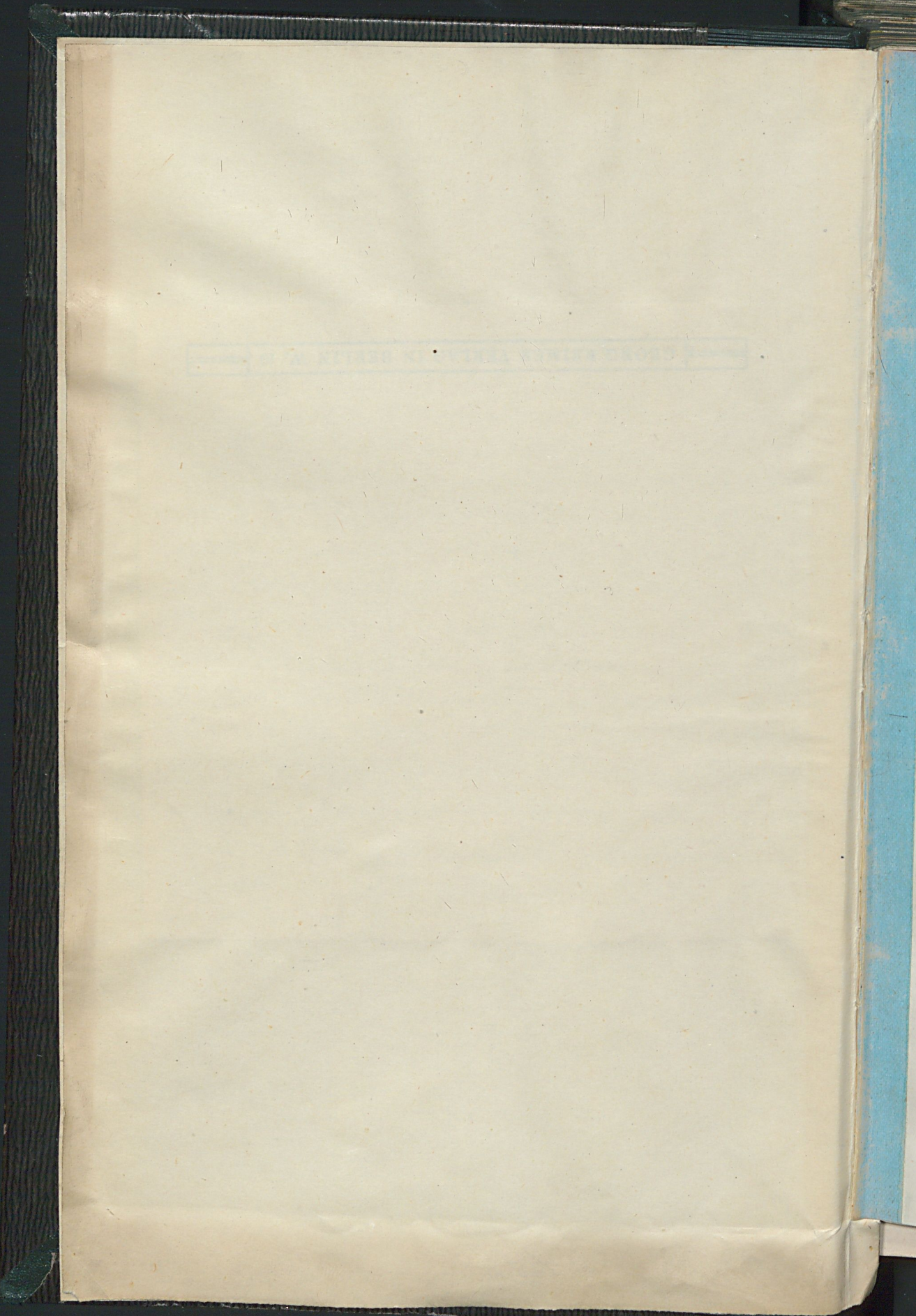


Würgowig, Philos. Dissert. 1914 A-Z.
Bauer, Lukians $\Delta\eta\mu\omicron\gamma\delta\epsilon\upsilon\omicron\varsigma$ $\epsilon\gamma\kappa\acute{\omega}\mu\iota\omicron\nu$.
Beer, Ἄριστοι u. verw. Ausdrücke in griech. Reihenschrift.
Betscher, Integraldarstellungen aus Randwertproblem.
Beuschlein, Gotteserkenntnis in der Philos. G. Spickers.
Bhattacharyya, Abbildung u. Wähler. u. Brann. Actesphen.
Brack, Löss als fluviatile u. äolische Bildung.
Dorn, zur Kenntnis des Korymboidium.
Ebner, Reziproke Zuordnung von Kurven im Raum.
Erbauer, Griechisches Schulwerk, Antiquar. Unters.
Falk, Eigentum am Grund u. Boden in Drentae.
Feller, Einwort in der Mundart von Geroldshofen.
Föppl, Rotierendes Ei auf horizont. Grundlage.
Friedmann, Gesellsh. Verkehr in der salind. Zeit.
Kauselmanns, Widersprüche in Vergil's Aeneis.
de Hond, Ethikzlegende u. Koran Sure 1859 ff.



- I. EINWIRKUNG VON ALDEHYDEN AUF ω -
CHLOR- UND BROM-ACETOPHENON.
II. ÜBER m -DIAMIDO - AZO - BENZOL - o -
CARBONSÄURE.
-

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 28. MAI 1914.

ABINASHCHANDRA BHATTACHARYYA
AUS CHUNTA IN INDIEN.

DRUCK VON
BUCHDRUCKEREI HOHMANN
HALLE A. S.
1914.



EINWIRKUNG VON ALDEHYDEN AUF
CHLOR- UND BROM-ACETOPHENON
ÜBER IN DIAMIDO- AZO- BENZOL -
CARBONÄUREN

DISSERTATION

REFERENT: Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. EDUARD BUCHNER.

ABRASH CHANDRA BHATTACHARYA
ALS CHINTA IN INDIA

DRUCK VON
DITTMER & CO.



Inhaltsverzeichnis.

Erster Teil.

Einwirkung von Aldehyden auf ω ,Chlor- und Brom-Acetophenon.

Theoretischer Teil	5—8
1. Darstellung des Benzalacetophenondibromids .	9—10
2. Versuche zur Kondensation von Benzaldehyd mit ω ,Bromacetophenon und konz. Schwefelsäure	10
3. Versuche zur Kondensation von ω ,Bromacetophenon und Bromwasserstoff	10—11
4. Darstellung des Benzalacetophenonchlorbromids	11
5. Darstellung des Benzalacetophenonbromchlorids	11—12
6. Versuche zur Darstellung des Benzalacetophenondichlorids	12
7. Darstellung des Anisalacetophenondibromids .	12—14
8. Darstellung des Anisalacetophenondichlorids .	14—15
9. Versuche zur Darstellung des Cinnamylidenacetophenondibromids	15
10. Darstellung des Cinnamylidenacetophenondichlorids	15—16
11. Versuche zur Kondensation von Oxyacetophenon mit Benzaldehyd mittels alkoholischen Kali .	16—17
12. Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Oxyacetophenon	17
13. Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Oxyacetophenon	17—18

Zweiter Teil.

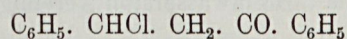
Über m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure.

Theoretischer Teil	19—22
1. m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure	23—24
2. Der Methyl ester	24—25
3. Der Aethyl ester	25—26
4. Die Acetylierung der Säure	26
5. Diacetyl-diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure- Methyl ester	26—27
6. Diacetyl-diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure- Aethyl ester	27—28
7. Hydrochlorid der m-Diamido-azo-benzol-o-Car- bonsäure	28
8. Reduktionsversuche mit Zinn- und Salzsäure .	29
9. Kondensation von Methyl ester mit Benzaldehyd	29—31
10. Verseifung der acetylierten Benzalverbindung .	31—32
11. Kondensation von Azo-Carbonsäure mit Benzal- dehyd	32—33
12. Das Hydrochlorid	33—34
13. Kondensationsversuche von Diacetyl-diamido- azo-benzol-o-Carbonsäure-Methyl ester mit Ben- zaldehyd	34—35
13. Einwirkung des Natriumbisulfits auf m-Diamido- azo-benzol-o-Carbonsäure	35
15. Einwirkung des Natriumbisulfits auf Methyl- ester	35—37

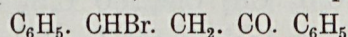
I. Einwirkung von Aldehyden auf ω -Chlor- und Brom-Acetophenon.

Theoretischer Teil.

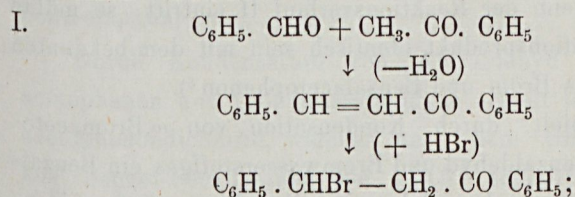
Ketone kondensieren sich mit Aldehyden unter Wasser-
austritt in Gegenwart von Halogenwasserstoff. So erhielten
Claisen und Claparede¹⁾ Benzalacetophenon als Kondensa-
tionsprodukt von Acetophenon und Benzaldehyd. Als
Zwischenprodukt bildet sich hierbei das Hydrochlorid des
Benzalacetophenons



Rupe und Schneider²⁾ haben das entsprechende Bromid



aus Benzaldehyd und Acetophenon mit Bromwasserstoffgas
dargestellt. Den Verlauf dieser Kondensationen kann man
in verschiedener Weise deuten, entweder es entsteht zunächst
das α -ungesättigte Keton, welches sich dann mit Halogen-
wasserstoff verbindet:

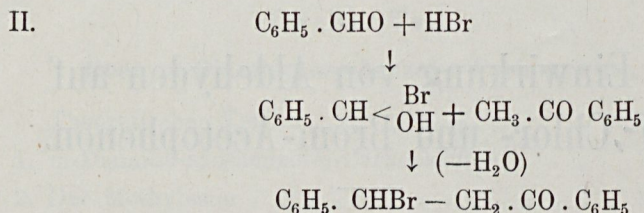


oder der Benzaldehyd vereinigt sich zuerst mit Halogen-
wasserstoff³⁾ und dann erfolgt die Wasserabspaltung mit
dem Keton:

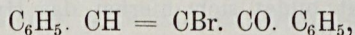
¹⁾ B. 14. 350.

²⁾ B. 28. I 958.

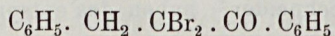
³⁾ Vorländer, A. 341, 15.



Ich habe auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer versucht, ω , Brom- und Chloracetophenon mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, und Zimtaldehyd bei Gegenwart von Halogenwasserstoff zu kondensieren. Wenn nach dem Reaktionsverlauf I aus Benzaldehyd, Bromacetophenon und Bromwasserstoff zunächst Benzal- α Bromacetophenon hervorgeht



und dieses sich mit Bromwasserstoff vereinigt, so hätte ein α_2 Dibromid



entstehen können in Analogie mit der Bildung von Aethylidenchlorid oder Aethylidenjodid aus Chlor- oder Jodäthylen⁴⁾.

Wenn jedoch das Brom durch das Carbonyl bei der Addition von Bromwasserstoff nach der β -Stelle gelenkt wird, oder wenn der Reaktionsverlauf II eintritt, so müßte das Kondensationsprodukt identisch sein mit dem bekannten $\alpha\beta$ Addukt aus Brom und Benzalacetophenon⁵⁾.

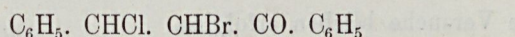
Ich erhielt durch Kondensation von ω ,Bromacetophenon mit Benzaldehyd und Bromwasserstoffgas ein Benzalacetophenondibromid, welches in allen Eigenschaften identisch ist mit dem $\alpha\beta$ Dibromid.

Aus ω ,Bromacetophenon, Benzaldehyd und Chlorwasserstoffgas entsteht nach meinen Versuchen Benzalacetophenon-

⁴⁾ Regnault, A. 33. 312.

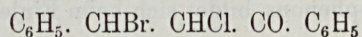
⁵⁾ Claisen, B. 14. 2464 C. 1902. I. 37.

chlorbromid



Das Chlorbromid schmilzt nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol scharf bei 133°.

Ich erhielt bei der Kondensation von ω ,Chloracetophenon mit Benzaldehyd und Bromwasserstoffgas ein isomeres bei 106° schmelzendes Benzalacetophenonbromchlorid



Das Benzalacetophenondichlorid⁶⁾ schmilzt bei 112° und das Dibromid bei 157,5°. Sonderbarer Weise war das $\alpha\beta$ Dichlorid aus Chloracetophenon, Benzaldehyd und Chlorwasserstoff nicht zu gewinnen.

Durch Kondensation von Anisaldehyd mit ω ,Bromacetophenon und Bromwasserstoffgas stellte ich das Anisalacetophenondibromid (Methoxy-Benzalacetophenondibromid) dar, das aus Alkohol nicht unverändert umkristallisierbar ist⁷⁾, da ein Brom durch die Methoxy- oder Aethoxygruppe ersetzt wird.

Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt es bei 141°. Pond, Maxwell and Normann⁸⁾ geben denselben Schmelzpunkt an.

Durch Kondensation von Anisaldehyd mit ω ,Chloracetophenon und Chlorwasserstoffgas erhielt ich das Anisalacetophenondichlorid, welches nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petrolaether bei 110,5° schmilzt und gegen Alkohol beständiger ist, als das Dibromid.

Ich versuchte dieses bisher unbekannte Dichlorid durch direkte Addition von Chlor an Anisalacetophenon in Chloro-

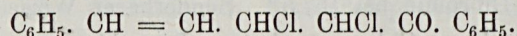
⁶⁾ Goldschmidt, B. 28. 2540.

⁷⁾ P. Schoffstall, Am, Chem. Soc, 22. 667.

⁸⁾ Pond, Maxwell and Normann Am, Chem. Soc, 21. 955-67.

formlösung oder in Tetrachlorkohlenstofflösung darzustellen; die Versuche blieben erfolglos.

Ebenso wie mit Benzaldehyd und Anisaldehyd versuchte ich auch mit Zimtaldehyd, ω ,Bromacetophenon und Bromwasserstoffgas zu kondensieren, doch entstanden bei der Reaktion pechartige Massen, die nicht zum Kristallisieren zu bringen waren. Ein kristallinisches Dichlorid des Cinnamylidenacetophenons bildet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Zimtaldehyd und ω ,Chloracetophenon, vermutlich



Ich habe ferner einige Versuche mit ω ,Oxyacetophenon (Benzoylcarbinol) angestellt, welches nach den Angaben von Hunnius⁹⁾, O. Fischer und Busch¹⁰⁾ aus ω ,Bromacetophenon dargestellt wurde. Beim Vermischen von ω ,Oxyacetophenon mit Benzaldehyd oder Anisaldehyd und alkoholischer Natronlauge trat keine Reaktion ein, auch die Versuche mit Benzol und Aluminiumchlorid, und mit Phenylmagnesiumbromid blieben erfolglos.

⁹⁾ Hunnius, B. 10. 2010.

¹⁰⁾ O. Fischer und Busch B. 24. 2680.

Praktischer Teil.

*Benzaldehyd, ω ,Bromacetophenon und Bromwasserstoff.
(Benzalacetophenondibromid)*

Wenn man eine Mischung von 6 g ω ,Bromacetophenon und 3,5 g Benzaldehyd bei 0° mit Bromwasserstoffgas sättigt und einen Tag stehen läßt, so erstarrt sie. Nach dem Waschen mit Sodalösung und mit kaltem Alkohol bleibt ein weißer Körper zurück, der in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und in Aceton löslich, aber in Wasser, Äther, Petroläther schwer löslich ist. Aus Alkohol kristallisiert er in feinen glänzenden sternförmig angeordneten Nadeln und schmilzt bei 157—158°.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Im Exsiccator, über konz. Schwefelsäure getrocknet, gab die Substanz folgende Analysenwerte:

I.	0,2972 g Subst. gaben
	0,3037 g AgBr
II.	0,2565 g Subst. gaben
	0,2615 g AgBr
für $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$	
	Berechnet Gefunden
	43,46 % Br I: 43,45 %
	II: 43,39 %.

Nach Claisen¹⁾ erhält man durch Bromierung von Benzalacetophenon in Chloroformlösung ein Benzalacetophenondibromid, welches bei 157,5° schmilzt. Pond, York und Moore²⁾ erhielten noch ein zweites Produkt aus der Mutterlauge beim Abdunsten, welches bei 108—109° schmilzt. Der Schmelzpunkt von dem nach Claisen dargestellten Dibromid und von meinem Kondensationsprodukt bleibt derselbe, nämlich 157—158°.

Ein Versuch, das bei 108—109° schmelzende isomere Dibromid darzustellen, blieb erfolglos.

Bei der Kondensation des ω ,Bromacetophenons und Benzaldehyds in Eisessiglösung mit Bromwasserstoffgas in der Kälte entsteht nach ein- oder mehrtägigem Stehen gleichfalls das bei 157—158° schmelzende Dibromid.

ω ,Bromacetophenon, Benzaldehyd und konz. Schwefelsäure.

2 g ω ,Bromacetophenon wurden in Benzaldehyd gelöst und in einer Stöpselflasche mit konz. Schwefelsäure versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Lösung aufgearbeitet und unverändertes ω ,Bromacetophenon zurückgehalten.

ω ,Bromacetophenon und Bromwasserstoff.

Berthold und Engler³⁾ erhielten durch Kondensation von Acetophenon mit Chlorwasserstoff Triphenyl-Benzol. Ein analoges intermolekulares Kondensationsprodukt aus ω ,Bromacetophenon und Bromwasserstoff zu erhalten, mißlang mir.

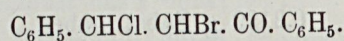
¹⁾ B. 14. 2464. C. 1902 I, 37.

²⁾ Journal, Am. chem. Soc. 23 (789—96).

³⁾ B. 7. 1123.

Ich sättigte eine kalte Lösung von 3 g ω ,Bromacetophenon in Eisessig mit Bromwasserstoffgas und ließ mehrere Tage stehen. Aus der Eisessiglösung wurde ω ,Bromacetophenon zurückerhalten.

Benzaldehyd, ω ,Bromacetophenon und Chlorwasserstoff.



Benzalacetophenonchlorbromid.

Eine Lösung von 3 g ω ,Bromacetophenon in Benzaldehyd wurde mit Chlorwasserstoffgas in der Kälte gesättigt. Die Masse änderte sich anfangs nicht, aber nach eintägigem Stehen im Eisschrank erstarrte sie vollkommen. Sie wurde mit Sodalösung gewaschen und in heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich weiße Kristallnadeln aus, Schmelzpunkt 133° , löslich in Methyl und Aethylalkohol, Benzol, Eisessig, nicht in Wasser, Petroläther und in Äther.

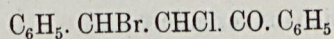
Ausbeute: 52 % der Theorie.

Chlor- und Brom-Bestimmungen nach Carius:

0,1743 g Subst. gaben
0,1828 g AgBr + AgCl
0,1210 AgBr
0,0602 AgCl

Berechnet	Gefunden
Br 24,62 %	25,21 %
Cl 10,96 %	11,32 %

Benzaldehyd, ω ,Chloracetophenon und Bromwasserstoff.



Benzalacetophenonbromchlorid.

Eine Lösung von 2 g ω ,Chloracetophenon in der molekularen Menge Benzaldehyd wurde in der Kälte mit Brom-

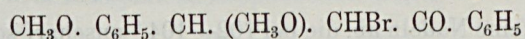
dehyd wurde mit Bromwasserstoff in der Kälte gesättigt. Die Mischung erstarrte sofort, und wurde einen Tag in der Kälte stehen gelassen. Die feste Masse wurde mit Soda-lösung gewaschen. Sie ist löslich in Methyl- und Äthyl-alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton. Eine aus Methylalkohol umkristallisierte Probe schmilzt bei 102°, aus Eisessig umkristallisiert schmilzt das Produkt bei 141°. Das nach Pond, Maxwell und Normann⁴⁾ durch Bromierung von Anisalacetophenon in Chloroformlösung erhaltene Anisalacetophenon-dibromid schmilzt bei 141°. Durch Umkristallisieren aus Methyl- und Äthylalkohol erhält man Methoxy- und Äthoxy-Verbindungen⁵⁾.

Zur Identifizierung habe ich nach Claisen das Dibromid dargestellt und mit meinem durch Kondensation erhaltenen Produkt den Mischschmelzpunkt genommen. Derselbe blieb 141°.

Brom-Bestimmung nach Carius:

0,1616 gab 0,1527 AgBr	
für $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	
Berechnet	gefunden
40,18 % Br	40,22 %

Das durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gewonnene Produkt ist mit dem von Claisen dargestellten



Anisylacetophenonmethoxy-bromid identisch.

Brom-Bestimmung nach Carius:

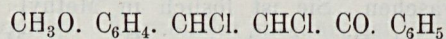
0,2449 g Subst. gaben
0,1304 g AgBr

⁴⁾ Pond, Maxwell und Normann Am. chem. Soc. 21. 955—67.

⁵⁾ P. Schoffstall, Am. Soc. 22. 667.

Berechnet	gefunden
22,90 % Br	22,70 % Br

Anisaldehyd, ω ,Chloracetophenon und Chlorwasserstoff.



Anisalacetophenondichlorid.

5 g ω ,Chloracetophenon wurden mit der molekularen Menge Anisaldehyd in der Kälte mit Chlorwasserstoffgas kondensiert. Nach längerem Stehen im Eisschrank erstarrt die Mischung. Das Produkt wurde abgesaugt, auf Ton abgepreßt und mit Sodalösung gewaschen.

Es ist löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigäther, nicht in Äther, Petroläther und in Wasser. Aus der Lösung in Benzol scheidet es sich mit Petroläther in farblosen Nadeln ab, Schmelzpunkt 110,5°.

Analyse:

0,1792 g Subst. gaben 0,4070 CO₂ und 0,0747 H₂O
0,2452 Subst. gaben 0,2255 g AgCl.

Berechnet	gefunden
C = 62,10 %	61,94 %
H = 4,60 %	4,61 %
Cl = 22,94 %	22,77 %.

Kocht man 2 g Anisalacetophenondichlorid mit Methylalkohol einen Tag unter Rückfluß, so scheiden sich beim Erkalten feine Nadeln ab, die bei 102—104° unscharf schmelzen.

Derselbe Versuch wurde mit Äthylalkohol angestellt. Auch hier entstand beim Umkristallisieren aus Äthylalkohol ein bei 101—105° nach vorhergehendem Sintern unscharf schmelzendes Produkt. Aus den Chlorbestimmungen ging hervor, daß analoge Methoxy- und Äthoxy-Verbindungen, wie aus Anisalacetophenondibromid wahrscheinlich nicht entstanden waren.

0,1456 g Subst. gaben 0,1120 g AgCl

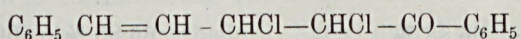
für CH_3O . C_6H_4 . CH . (CH_3O) . CO . C_6H_5

berechnet	gefunden
11,64 % Cl	19,23 %

Zimtaldehyd, ω ,Bromacetophenon und Bromwasserstoff.

Eine Lösung von 5 g ω ,Bromacetophenon in der molekularen Menge Zimtaldehyd wurde in der Kälte mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Die Mischung nahm die Konsistenz eines dicken Öles an und färbte sich dunkelviolett. Nach mehrtägigem Stehen bei Winterkälte und im Eisschrank wurde sie vollkommen fest. Das Produkt ist löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, Aceton, scheidet sich aber aus den Lösungen nicht gut kristallinisch ab. Mit heißem Wasser wird es zähflüssig oder gummiartig, in der Kälte wieder vollkommen fest. Es ist nicht löslich in Sodalösung, Äther, Essigester. Ein kristallinisches Dibromid darzustellen gelang mir nicht.

Zimtaldehyd, ω ,chloracetophenon und Chlorwasserstoff.



(Cinnamylidenacetophenondichlorid).

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine eiskalte Lösung von 10 g ω ,Chloracetophenon in der molekularen Menge Zimtaldehyd erfolgt nur sehr langsam eine Kondensation. Nach achttägigem Stehen im Eisschrank erstarrte die Masse, die beim Aufstreichen auf Ton einen dunkelbraun gefärbten kristallinischen Körper zurückließ. Dieser wurde wiederholt auf Ton abgepreßt, mit Äther aufgenommen, mit verd. Sodalösung gewaschen, und die ätherische Lösung mit

Tierkohle entfärbt. Nach dem Abfiltrieren und Verdunsten des Äthers erhielt ich zitronengelbe Kristalle, (schmelzen unscharf bei 92°), sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig, Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Xylol, schwer löslich in Pyridin, Chinolin und gar nicht in Wasser.

Aus Methylalkohol kristallisiert das Produkt in gelben Nadeln und schmilzt unscharf bei 98°. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methylalkohol und Wasser erhielt ich endlich fast farblose Nadeln, die scharf bei 105° schmolzen. Die Ausbeute beträgt etwa 8% der Theorie.

- I. 0,1750 g Subst. gab
 0,4289 g CO₂ und 0,0788 g H₂O
- II. 0,1822 g Subst. gab
 0,4461 g CO₂ und 0,0780 g H₂O
- III. 0,0874 g Subst. gab 0,0818 AgCl
- IV. 0,1991 g Subst. gab 0,1846 AgCl
- für C₆H₅—CH = CH—CHCl—CHCl—CO—C₆H₅

Berechnet	gefunden	
	I.	II.
C = 66,88 %	66,85 %	66,78 %
H = 4,62 %	4,71 %	4,67 %
Cl = 23,25 %	23,14 %	23,01 %

Benzaldehyd, Oxyacetophenon und alkoholische Kalilauge

Die Lösung von 2 g ω-Oxyacetophenon und der molekularen Menge Benzaldehyd in alkoholischer Kalilauge wurde mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen und dann von den wenigen abgeschiedenen Kristallen von Kaliumbenzoat

abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Sodalösung gewaschene ätherische Lösung hinterläßt nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat unverändertes wasserfreies Oxyacetophenon, das bei 85—86° schmilzt, und ammoniakalische Kupferoxydlösung reduziert. Aus der Sodalösung fällt beim Übersättigen mit verdünnter Salzsäure Benzoesäure aus.

Benzaldehyd, Oxyacetophenon und konzentrierte Schwefelsäure.

Beim Stehen von 2 g Oxyacetophenon mit den molekularen Mengen Benzaldehyd und 5 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte entstand eine schmierige Masse. Ein kristallinisches Kondensationsprodukt habe ich nicht erhalten.

Oxyacetophenon und Phenylmagnesiumbromid.

2 g Oxyacetophenon wurden in eine ätherische Lösung von 2 Mol. Phenylmagnesiumbromid eingetragen. Es trat keine Reaktion ein. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Mischung mit konz. Salzsäure und Eis in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein kristallinisches Produkt zurück, das aus absolutem Äther umkristallisiert bei 85—86° schmolz, in wässriger Lösung ammoniakalische Kupferoxydlösung reduziert und aus unverändertem Oxyacetophenon besteht.

Oxyacetophenon, Benzol und Aluminiumchlorid.

Man gibt in eine Lösung von 2 g Oxyacetophenon in 100 ccm über Natriumdraht getrocknetem Benzol allmählich 3 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu, und erwärmt

die Mischung drei Stunden unter Rückfluß im Wasserbade. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit auf Eis und Salzsäure gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterläßt nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat beim Abdestillieren eine braune feste Masse von unverändertem Oxyacetophenon, das aus absolutem Äther unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert wird; Schmelzpunkt 85—86°.

Das Oxyacetophenon wird durch Erhitzen mit Salzsäure in der Kälte in eine braune feste Masse übergeführt, die sich beim Destillieren über wasserfreiem Natriumsulfat als Oxyacetophenon wieder erhält.

Das Oxyacetophenon wird durch Erhitzen mit Salzsäure in der Kälte in eine braune feste Masse übergeführt, die sich beim Destillieren über wasserfreiem Natriumsulfat als Oxyacetophenon wieder erhält.

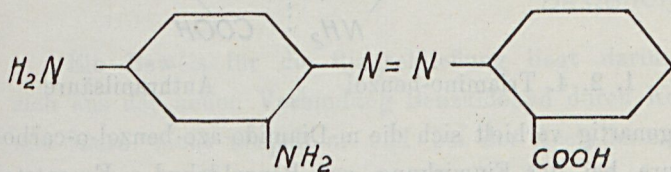
Das Oxyacetophenon wird durch Erhitzen mit Salzsäure in der Kälte in eine braune feste Masse übergeführt, die sich beim Destillieren über wasserfreiem Natriumsulfat als Oxyacetophenon wieder erhält.



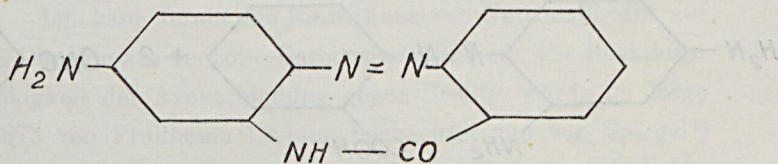
II. Über m-Diamido-azo-benzol- o-Carbonsäure.

Theoretischer Teil.

Mehner¹⁾ diazotierte Anthranilsäuremethylester in salzsaurer Lösung und erhielt mit m-Phenylendiaminhydrochlorid auf Zusatz von Natriumacetat den Methylester der m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure.



Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer habe ich die dem Ester entsprechende Carbonsäure dargestellt und versucht, zwischen den beiden Ortho-substituenten COOH und NH₂ eine Kondensation herbeizuführen; indessen zeigte sich sehr bald, daß eine Ringbildung z. B.

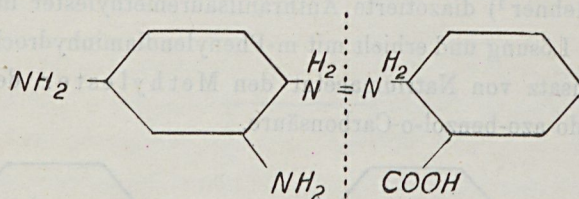


nicht zu Stande kommt. Die freie Carbonsäure, welche sowohl aus dem Ester durch Verseifung als auch direkt aus diazotierter

¹⁾ J. Pr. Chem. II. 63. 293.

Anthranilsäure und m-Phenylendiamin dargestellt wurde, ließ sich in keiner Weise in ein Lactam verwandeln. Auch der Ester ist beständig gegen Natriumalkoholat, welches sonst so leicht die Aminogruppe und Carboxäthyl zu verbinden vermag. Die freie Azocarbonsäure läßt sich ähnlich wie Anthranilsäure²⁾ nicht leicht esterifizieren.

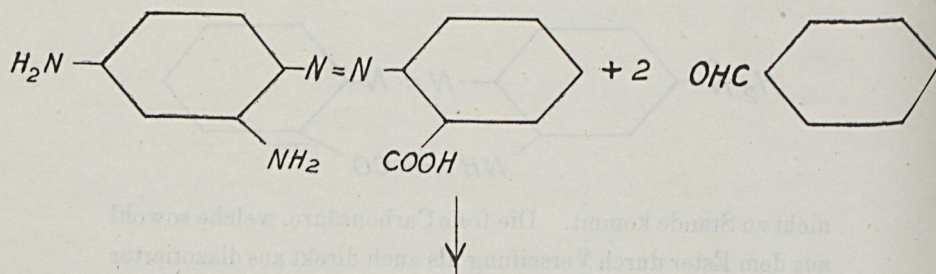
Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird die Säure in 1. 2. 4. Triamino-benzol und Anthranilsäure gespalten:



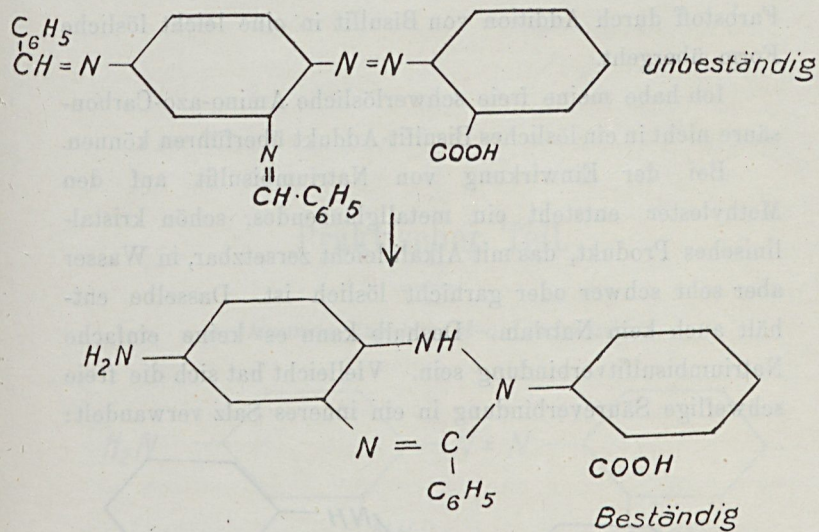
1. 2. 4. Triamino-benzol

Anthranilsäure

Eigenartig verhielt sich die m-Diamido-azo-benzol-o-carbonsäure bei der Einwirkung von Benzaldehyd. Es entsteht hierbei vermutlich ein Kondensationsprodukt mit 2 Mol. Aldehyd, welches beim Kochen mit Salzsäure 1 Mol. Benzaldehyd verliert und sich in eine nahezu farblose Verbindung umwandelt, deren Acetyl-Verbindung in weißen Nadeln kristallisiert.



²⁾ D. R. P. (Friedländer. V. 897) 110386.



Ein Beweis für die Ringschließung liegt darin, daß sich aus der neuen Verbindung Benzaldehyd durch Kochen mit Säure nicht abspalten, und bei der Acetylierung nur ein Monoacetyl-derivat gewinnen läßt. Das Triazin-derivat verbindet sich mit 2 Mol. Chlorwasserstoff und hat neben aminischen Eigenschaften den Charakter einer Carbonsäure. Die Kondensation von Benzaldehyd mit Triamino-azo-benzol erwähnt Noelting; ³⁾ indessen war das Produkt nicht kristallinisch.

Ich habe ferner die Einwirkung von Natriumbisulfit auf m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure studiert. Die Reaktionsfähigkeit der Azoverbindung gegen Bisulfit wurde im Jahre 1873 von Prudhorne ⁴⁾ zuerst beobachtet und von Spiegel ⁵⁾ näher verfolgt. Der letztere gibt an, daß ein unlöslicher

³⁾ C. 98. I. 59. B. 30. 2595.

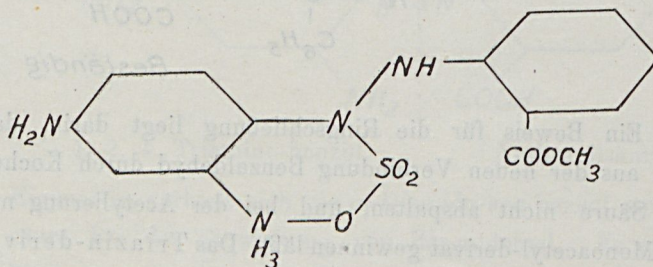
⁴⁾ Mon, Scint. 1886. 319.

⁵⁾ B. 18. 1479.

Farbstoff durch Addition von Bisulfit in eine leicht lösliche Form übergeht.

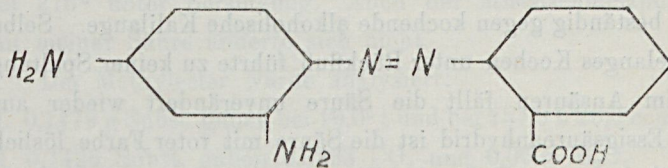
Ich habe meine freie schwerlösliche Amino-azo-Carbonsäure nicht in ein lösliches Bisulfit-Addukt überführen können.

Bei der Einwirkung von Natriumbisulfit auf den Methylester entsteht ein metallglänzendes, schön kristallinisches Produkt, das mit Alkali leicht zersetzbar, in Wasser aber sehr schwer oder garnicht löslich ist. Dasselbe enthält auch kein Natrium. Deshalb kann es keine einfache Natriumbisulfitverbindung sein. Vielleicht hat sich die freie schweflige Säureverbindung in ein inneres Salz verwandelt:



Praktischer Teil.

m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure.



10 g Anthranilsäure wurden in verdünnte HCl gelöst und mit 5,5 g Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotiert. Die Lösung läßt man in eine Lösung von 13,6 g *m*-Phenylendiaminhydrochlorid einfließen. Man versetzt die Lösung mit festem Natriumacetat, worauf sich ein roter Körper abscheidet. Derselbe wurde abgesaugt und in verdünntem Alkohol unter Zugabe von konz. Ammoniak gelöst. Beim Versetzen mit warmer Essigsäure scheiden sich schöne rote Nadeln ab. Schmelzpunkt 276° unter Zersetzung. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse:

I. 0,1304 g Subst. gaben bei 22,0° t und bei 754,0 b 25,0 ccm N

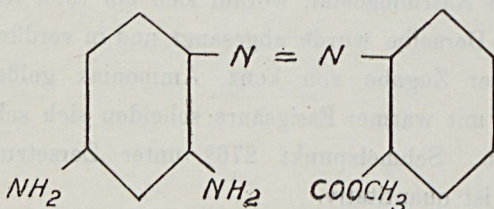
II. 0,1173 g Subst. gaben 0,2626 CO₂ und 0,0514 H₂O.

Berechnet	gefunden
60,92% C	61,09% C
4,68% H	4,89% H
21,89% N	22,10% N

Die Säure ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester, Tolnol, Xylol, Petroläther und in Schwefelkohlenstoff, löslich in kochendem Eisessig, Nitrobenzol, Pyridin und in Chinolin.

In konz. Salzsäure löst sie sich mit karminroter Farbe auf und fällt bei Zusatz von Wasser unverändert aus. Auch mit konz. H_2SO_4 , in der die Säure ebenfalls mit roter Farbe löslich ist, erfolgt keine Zersetzung. In heißer Alkalilauge löst sich die Carbonsäure mit gelber Farbe auf, und bei Zusatz von Essigsäure fällt sie unverändert wieder aus. Sie ist beständig gegen kochende alkoholische Kalilauge. Selbst tagelanges Kochen unter Rückfluß führte zu keiner Spaltung. Beim Ansäuern fällt die Säure unverändert wieder aus. In Essigsäureanhydrid ist die Säure mit roter Farbe löslich. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Farbe immer dunkler und schließlich entsteht eine dunkelgefärbte schmierige Masse.

Methylester.



2,5 g Säure werden mit 15 ccm Methylalkohol und 4 ccm konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler im Wasserbade 3 Stunden gekocht. Die Masse wurde in Wasser gegossen und mit konz. Ammoniak versetzt, die abgeschiedene flockige Masse abfiltriert und aus Methylalkohol umkristallisiert, Schmelzpunkt 138° .

Mehner¹⁾ diazierte Anthranilsäuremethylester und kuppelte mit m-Phenylendiaminhydrochlorid. Er erhielt m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäuremethylester, welcher aus Methylalkohol umkristallisiert bei 138° schmolz. Zur Identifizierung stellte ich nach diesen Angaben die Verbindung her und nahm den Mischschmelzpunkt mit meinem Methyl-ester. Derselbe blieb scharf bei 138°.

Außerdem verseifte ich den nach Mehner dargestellten Ester durch vierstündiges Kochen unter Rückfluß mit alkoholischem Kali. Die entstandene rotgefärbte Säure schmilzt bei 276° unter Zersetzung. Auch der Mischschmelzpunkt mit meiner Säure änderte sich nicht.

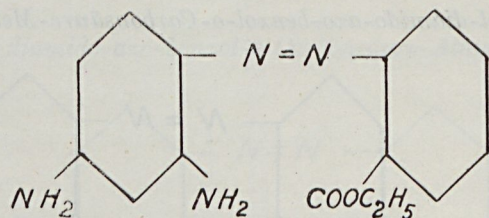
Der Methyl-ester wurde analysiert:

I. 0,1479 g Subst. gaben bei 19,0° t und bei 757,0 b 26,6 ccm N

II. 0,1426 Subst. gaben 0,3263 CO₂ und 0,0688 H₂O.

Berechnet	gefunden
62,16% C	62,37% C
5,22% H	5,38% H
20,78% N	20,89% N

Aethylester.



5 g Säure wurden in 25 ccm absolutem Alkohol suspendiert und bei Zimmertemperatur mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Unter starker Erwärmung tritt Lösung ein.

¹⁾ J. Pr. Chem. II. 63. 293.

Beim Abkühlen scheiden sich wieder Kristalle aus. Nach fünfständigem Stehen wurde noch zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Alkohol abdestilliert, und die zurückbleibende feste Masse mit Soda und Eis versetzt. Da die abgeschiedene flockige Masse sehr leicht zerfließt, wurde sie in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der zurückbleibende ölige Körper wurde acetyliert.

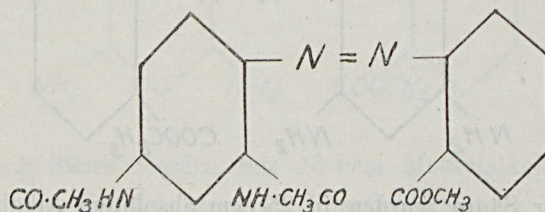
Acetylierung.

*Versuche zur Darstellung der Acetylverbindung
m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure.*

2 g Säure wurden mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäureanhydrid und 2 Mol. wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse wird immer dunkler und zuletzt entsteht ein schmieriges Produkt, aus dem keine Kristalle erhalten werden können.

Versuche mit Acetylchlorid in Pyridinlösung führten zu demselben Ergebnis, Benzoylierungsversuche hatten ebenfalls keinen Erfolg.

Diacetyl-diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure-Methylester.



2 g m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure-Methylester wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbade kurze Zeit gekocht.

Die Masse wurde in Wasser gegossen, wobei sich eine rote flockige Verbindung abschied. Sie wurde abfiltriert und aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 176°. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Aceton, Pyridin und in Chloroform, schwerer in Petroläther und in Äther, gar nicht in Wasser.

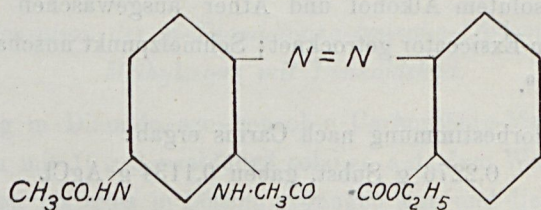
Analyse:

- I. 0,1580 g Subst. gaben bei 17,2° t und bei 759,0 b 21,9 ccm N.
 II. 0,1492 g Subst. gaben 0,3367 CO₂ und 0,0692 g H₂O.

Berechnet	gefunden
61,0% C	61,13% C
5,1% H	5,21% H
15,8% N	15,97% N

Versetzt man die methylalkoholische warme Lösung der Acetylverbindung mit Wasser, so scheiden sich gelbe feine Nadeln ab, die ebenfalls bei 175° schmelzen. Allmählich nehmen sie eine rote Farbe an, ohne daß der Schmelzpunkt sich ändert. Eine Mischung beider schmilzt ebenso scharf bei 176°. Ein Umwandlungspunkt der gelben in die rote Phase konnte unter dem Polarisations-Mikroskop nicht festgestellt werden.

Diacetyl-diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure-Athylester.



2,5 g des oben erhaltenen öligen Esters wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid und 2,5 g wasserfreiem Natriumacetat

auf dem Wasserbade kurze Zeit erhitzt. Die Masse wurde in Wasser gegossen. Die Acetylverbindung schied sich erst als dunkles Öl ab, erstarrte aber nach kurzer Zeit. Die abfiltrierte flockige Masse kristallisiert aus Benzol in feinen Nadeln, schmilzt bei 139–140°. Diese Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwerer in Eisessig, Chloroform, Petroläther und in Äther, gar nicht in Wasser.

Analyse:

- I. 0,1459 g Subst. gaben 0,3311 g CO₂ und 0,0736 g H₂O.
II. 0,1110 g Subst. gaben bei 18,0° t und bei 785,0 b 14,6 ccm N.

Berechnet	gefunden
61,93 % C	61,81 % C
5,47 % H	5,65 % H
15,23 % N	15,38 % N

Hydrochlorid der m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure.

Man leitet trockenes Chlorwasserstoffgas in eine Suspension von 2 g Säure in 50 ccm absolutem Alkohol. Die Säure geht allmählich in Lösung. Bald scheiden sich aber violette Kristalle ab. Dieselben wurden rasch abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet; Schmelzpunkt unscharf etwa bei 270°.

Chlorbestimmung nach Carius ergab:

0,2276 g Subst. gaben 0,1134 g AgCl.

Berechnet für	gefunden
Monohydrochlorid	
12,13 % Cl	12,31 % Cl.

Reduktions-Versuche mit Zinn und Salzsäure.

2 g Säure wurden mit 3 g Zinn und 40 cem konz. roher Salzsäure solange gekocht, bis die Säure vollkommen gelöst und die vorher rote Farbe verschwunden ist. Die Reaktionsdauer betrug etwa eine Stunde. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, vom ungelösten Zinn abfiltriert und das in Lösung gegangene Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Zinnsulfid wurde auf dem Wasserbade eingeeengt und mit absolutem Alkohol versetzt. Es schieden sich kleine weiße Kristalle von Triamino-benzolhydrochlorid ab.

a) Das Hydrochlorid gibt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung.

Eine kleine Probe wurde mit Magnesia gelinde erwärmt und mit der Natriumbisulfid-Verbindung des Glyoxals versetzt. Beim Ausschütteln mit Chloroform entsteht eine fluoreszierende, grüngelbe Lösung, welche Anwesenheit von Amido-Chinoxalin anzeigt.

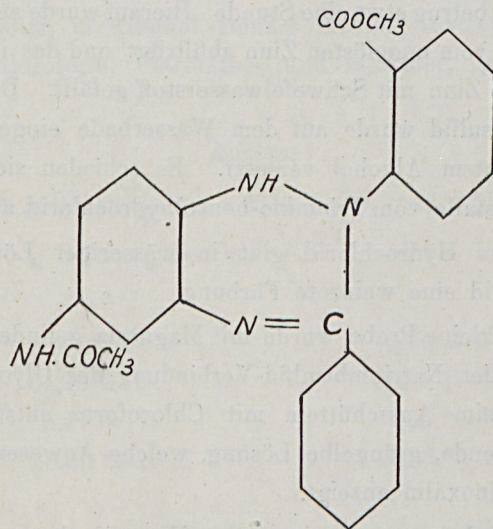
b) Die Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit Methylalkohol unter Zuleitung von HCl-Gas längere Zeit unter Rückfluß gekocht.

Das Reaktionsgemisch roch nach dem Neutralisieren mit Soda deutlich nach Anthranilsäuremethylester.

Kondensation des m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure-Methylesters mit Benzaldehyd.

2 g m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure-Methylester wurden mit 10 g Benzaldehyd solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war, und die Flüssigkeit eine dunkelrote Farbe angenommen hatte. Die Reaktionsdauer betrug etwa acht Stunden. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in eine Schale gegossen und längere Zeit offen

stehen gelassen, um den überschüssigen Benzaldehyd zu Benzoessäure zu oxydieren. Die Masse wurde vollkommen fest. Nach mehrmaligem Waschen mit Sodalösung wurde der Rückstand mit verd. HCl gekocht, wobei er unter Ab-



scheidung von Benzaldehyd mit roter Farbe in Lösung geht. Beim Versetzen mit überschüssigem Ammoniak schied sich ein gelblichweißer, flockiger Körper ab. Derselbe ist löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton usw., jedoch konnten aus all diesen Lösungsmitteln keine Kristalle erhalten werden. Auch durch mehrmaliges Lösen und Ausfällen konnte der Körper nicht analysenrein gewonnen werden, da er sich an der Luft und selbst im Vaccum-Exsiccator zersetzt und allmählich dunkler wird. Er wurde deshalb mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid und 2 Mol. wasserfreiem Natriumacetat acetyliert. Die Acetylverbindung wurde aus Essigsäure unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkristallisiert. Sie scheidet sich in feinen weißen Nadeln aus und schmilzt

bei 208–214°. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigsäure erhöht den Schmelzpunkt auf 224°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Benzol, Chloroform, gar nicht in Wasser, Äther und Petroläther.

Analyse:

- I. 0,1521 g Subst. gaben 0,3844 g CO₂ und 0,0720 g H₂O.
- II. 0,1700 g Subst. gaben 0,4312 g CO₂ und 0,0801 H₂O.
- III. 0,1080 g Subst. gaben bei 15,5° t und bei 760,0 b 13,0 ccm N.
- IV. 0,1137 g Subst. gaben bei 15,1° t und bei 760,0 b 13,58 ccm N

Berechnet für C₂₃ H₂₀ O₃ N₄

Berechnet	gefunden	
	I.	II.
69,0 % C	68,93 %	69,03 %
5,04 % H	5,29 %	5,28 %
14,01 % N	14,16 %	14,24 %

Verseifung der acetylierten Benzalverbindung.

2 g der acetylierten Benzalverbindung wurden in 50 ccm alkoholischer Kalilauge suspendiert und auf dem Wasserbade unter Rückfluß 10 Stunden gekocht. Die Verbindung ging allmählich in Lösung. Nach dem Abdunsten des Alkohols neutralisiert man mit verdünnter Salzsäure und fügt vorsichtig noch so viel Salzsäure hinzu, daß die Lösung schwach sauer reagiert. Dabei fällt ein flockiger, fast farbloser Körper aus, der in überschüssiger Salzsäure in der Wärme löslich ist. Auf Zusatz von Ammoniak fällt er wieder aus. Den ursprünglichen roten Azosäureester oder die freie Säure wieder zu erhalten, gelang mir nicht, da

bei dieser Spaltung nur die Acetyl- und die Methylgruppe abgespalten wurden. Diese Säure konnte nicht kristallinisch erhalten werden. Dann wurde auch die Spaltung mit HCl in folgender Weise vorgenommen:

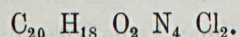
2 g der Verbindung wurden mit 25 ccm mäßig konz. Salzsäure 8—10 Stunden auf freier Flamme unter Rückfluß gekocht. Die Verbindung geht in der Wärme allmählich in Lösung. Die hellgelbe Salzsäurelösung wird nach mehrstündigem Kochen dunkler. Mit überschüssigem Ammoniak fällt ein fast farbloser, flockiger Körper aus, der mit dem durch die alkalische Spaltung erhaltenen Produkt vielleicht identisch ist. Auch hier sind die Acetyl- und die Methylgruppe abgespalten worden.

*Kondensation der m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure
mit Benzaldehyd.*

2 g Säure wurden mit 10 g Benzaldehyd versetzt und im Wasserbade einen Tag erhitzt. Das Reaktionsprodukt, welches eine schmierige dunkle Masse darstellte, wurde nach dem Erkalten in eine offene Schale gegossen und im Freien stehen gelassen. Der feste Körper wurde mit Sodalösung verrieben, abfiltriert und in kochender verdünnter HCl gelöst. Bei der Lösung tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, auch ist eine Abscheidung desselben zu bemerken. Nach dem Filtrieren wurde mit Ammoniak übersättigt, wobei sich ein gelblich-weißer Niederschlag abscheidet, der sich in Alkohol und Eisessig löst. Kristalle konnten jedoch nicht erhalten werden. Der weiße Niederschlag wird an der Luft allmählich dunkelbraun. Durch mehrmaliges Lösen in verd. HCl und Wiederausfällen mit Ammoniak wird der Körper grünlichgelb. Auch im Vakuum-Exsiccator tritt Zersetzung ein.

In konz. Schwefelsäure ist er in der Kälte mit brauner Farbe löslich, auf Zusatz von Wasser scheidet er sich unverändert wieder aus. Konz. HCl löst den Körper beim Kochen. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrochlorid in nadelartigen Kristallen ab; Schmelzpunkt 245°. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung scheiden sich keine Kristalle ab. Aus der alkoholischen Lösung konnten erst durch Abdunsten Kristalle erhalten werden.

3 g Säure (Kondensationsprodukt von Benzaldehyd mit m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure) wurden in 25 cem konz. reiner Salzsäure in der Hitze gelöst und durch ein Asbestfilter heiß filtriert. Das beim Abkühlen in fast farblosen Nadeln sich abscheidende Hydrochlorid wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Das Hydrochlorid ist an der Luft beständig.



Analyse:

- I. 0,2504 Subst. gaben 0,5247 g CO₂ und 0,1060 g H₂O.
II. 0,2418 g Subst. gaben bei 15,0° t und bei 762,0 b 26,7 cem N.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,1719 g Subst. gaben 0,1185 g AgCl.

Berechnet	Gefunden
57,57% C	57,48% C
4,31% H	4,73% H
13,43% N	13,20% N
17,0% Cl	17,04% Cl

Die Säure ist vollkommen beständig gegen alkoholische Kalilauge, alkoholische Salzsäure und 50% Schwefelsäure. Sie ist identisch mit dem Spaltungsprodukt aus der Benzalverbindung des Methylesters. Zur Identifizierung habe ich

aus dem Spaltungsprodukt das Hydrochlorid dargestellt, welches bei 245° schmilzt. Außerdem habe ich diese Benzalsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure verestert und den Ester mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat acetyliert. Diese Acetylverbindung hatte denselben Schmelzpunkt, 224°, wie das acetylierte Kondensationsprodukt aus Methyl-ester und Benzaldehyd.

Die Aminosäure läßt sich diazotieren und mit alkalischer β -Naphthollösung kuppeln. Es entsteht ein schöner karminroter Farbstoff, der in Wasser vollkommen unlöslich ist. In heißem Wasser löst er sich mit roter Farbe.

Kuppelt man die Diazo-Verbindung mit m-Phenyldiamin in Essigsäure-Lösung, so erhält man einen dunkel kirschroten Farbstoff, der in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Leitet man Salpetrigsäuregas in die Eisessiglösung der Aminosäure, so erhält man keine Nitroverbindung, sondern eine Diazolösung. Leitet man aber in die alkoholische Lösung der Acetylverbindung Salpetrigsäuregas ein, so fallen nach kurzer Zeit farblose glänzende Blättchen aus. Schmelzpunkt 195°; löslich in Eisessig und Essigsäure, schwer löslich in Xylol und Toluol, unlöslich in Alkohol, Benzol, Petroläther, Äther, Aceton, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Aus den Stickstoffbestimmungen ging eine Zunahme im Stickstoffgehalt nicht hervor.

*Versuche zur Kondensation von Benzaldehyd mit
Diacetyl-diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure-Methylester.*

3 g Diacetyl-diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure-Methylester (Sm. P. 176°) wurden mit überschüssigem Benzaldehyd versetzt und auf dem Wasserbade 8 Stunden gekocht. Es entsteht eine schmierige dunkle Masse, die nach dem Ab-

kühlen in eine Schale gegossen und im Freien stehen gelassen wird. Hierbei wird sie fest. Der feste Körper wurde mehrmals mit kalter Sodalösung verrieben und abfiltriert. Der Rückstand besteht aus unverändertem Ausgangsmaterial, das aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 176° scharf schmilzt.

*m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure
und Natriumbisulfit.*

3 g Säure werden in verdünntem Alkohol suspendiert, mit 2 Mol. einer gesättigten Natriumbisulfitlösung versetzt und auf dem Wasserbade gekocht. Die Säure ging nicht in Lösung, also blieb dieser Versuch erfolglos. Auch durch Versetzen einer alkalischen Lösung der Säure mit Natriumbisulfit konnte ich kein Anlagerungsprodukt erhalten, ebensowenig durch Einleiten von SO₂ in die Lösung des Natriumsalzes, da hierbei nur unveränderte Säure ausfällt.

*m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure-Methylester
und Natriumbisulfit.*

Man gibt zu der Lösung von 5 g m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure-Methylester in 40 ccm Alkohol soviel Wasser hinzu, daß der Ester gerade in Lösung bleibt. Die alkoholische hellrote Lösung wurde mit 2 Mol. einer gesättigten Natriumbisulfitlösung versetzt, wobei sie eine dunkelrote Farbe annahm. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis die Farbe hellgelb geworden war; dies dauerte etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde. Plötzlich scheiden sich schöne goldgelbe, glänzende Blättchen ab. Sie lösen sich schwer in kochendem Eisessig, Pyridin, Nitrobenzol und in Chinolin; unlöslich in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Umkristallisieren aus kochen-

dem Eisessig entstehen glänzende gelbe Blättchen; Schmelzpunkt 196° unter Zersetzung.

Analyse:

- I. 0,1912 g Subst. gaben 0,3291 g CO_2 und 0,0850 H_2O .
II. 0,1482 g Subst. gaben bei $15,0^{\circ}$ t und bei 773,0 b 18,4 ccm N.
III. 0,1936 g Subst. gaben 0,1154 g BaSO_4 .

Berechnet für

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$	Gefunden
47,73% C	46,95% C
4,55% H	4,96% H
15,90% N	14,78% N
9,09% S	8,13% S.

Mittelwerte von 4 Analysen:

46,65% C
4,90% H
14,75% N
8,13% S.

a) In Alkalilauge ist der Körper unlöslich, geht aber beim Erwärmen allmählich mit roter Farbe in Lösung. Mit Essigsäure fällt m-Diamido-azo-benzol-o-Carbonsäure und ihr Methylester aus. Kocht man längere Zeit mit Alkali, so fällt nur die flockige Azo-Carbonsäure aus. Das Filtrat entwickelt auf Zusatz von verd. Schwefelsäure Schwefeldioxyd.

b) Mit verd. Alkalilauge versetzt, geht das Produkt im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur nach einigen Tagen allmählich mit roter Farbe in Lösung. Beim Ansäuern fällt die Azo-Carbonsäure aus, und das Filtrat entwickelt SO_2 .

c) Beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure geht der

Körper mit karminroter Farbe in Lösung. Ich konnte jedoch keine Abspaltung von SO_2 nachweisen.

d) In konz. Salzsäure löst er sich mit karminroter Farbe, wie bei der Schwefelsäure. Eine Abspaltung von SO_2 läßt sich auch hier nicht wahrnehmen.

e) In verdünnter Salzsäure ist er unlöslich. Auch in geschlossenem Gefäße beim längeren Stehenlassen mit verd. HCl tritt keine Zersetzung ein.

f) Mit Essigsäureanhydrid erhält man beim Kochen Diacetyl - diamido - azo - benzol - o - Carbonsäure - Metylester (Sm. P. 176°).

g) Beim Einleiten von Salpetrigsäuregas in die Suspension des Körpers in Eisessig erhielt ich eine schmierige Masse.

h) Erhitzt man den Körper in einem Porzellantiegel, so entweichen rote Dämpfe, die deutlich nach Anthranilsäuremethylester riechen.

Vorliegende Arbeit wurde von November 1912 bis März 1914 im Chemischen Institut der Universität Halle-Wittenberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Vorländer angefertigt.

Herrn Prof. D. Vorländer spreche ich für Anregung und förderliche Leitung derselben, sowie für das mir in deren Verlauf erwiesene lebhaftes Interesse und Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Abinashchandra Bhattacharyya wurde am 16. Oktober 1888 zu Chunta, Kreis Tippera, Provinz Bengal in Indien, als Sohn des Priesters Giridhar Bhattacharyya und seiner Ehefrau Basantakumari, geb. Chakravorti, geboren. Ich bekenne mich zur brahmanischen Religion.

Ich besuchte „Primary school“ und „Middle English school“ zu Chunta, „The High English school“ zu Sarail und zu Brahmanbaria und „The National High school“ zu Comilla, die ich 1907 nach der Abschlußprüfung verließ.

Alsdann immatrikulierte ich mich in „The National Institution“ zu Dacca und bald darauf in „The Indian Association for the Cultivation of Science“ zu Calcutta, die ich 1910 nach zweijährigem erfolgreichem Besuch verließ.

September 1909 heiratete ich Fräulein Kironmoyi Debi. August 1910 durch die Unterstützung von „The Association for the Advancement of Scientific and Industrial Education of Indians“ kam ich nach Deutschland und ließ mich im Winter desselben Jahres an der Universität Halle-Wittenberg immatrikulieren.

Das Chemiker-Verbands-Examen bestand ich am 1. Januar 1912.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Dorn, Erdmann, Menzer, Schneidewind, Schulze, Tubandt, Vorländer.

Allen meinen Lehrern bin ich zu großem Danke verpflichtet. Die mündliche Prüfung fand am 25. Juli 1914 statt.

ULB Halle
006 812 163

3





Inches
Centimetres

B.I.G.

Farbkarte #13



DEHYDEN AUF ω -
 M - ACETOPHENON.
 - AZO - BENZOL - o -

ERTATION
 OSOPHISCHEN FAKULTÄT
 NS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

DOKTORWÜRDE
 MAI 1914.

HATTACHARYYA
 INDIEN.

ON
 HOHMANN
 S.

