

Niederschlags gefällt, welcher aus wässrigem Alkohol umkristallisiert bei 73° schmilzt. Dieser Ester reagiert stark alkalisch¹⁾.

Oxybrassidinsäure und Hydrazin. 1 Molekül Oxybrassidinsäure, 1 Molekül Hydrazinsulfat und 3 Moleküle Aetznatron wurden in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Seife wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols in Wasser gelöst, kalt mit verdünnter Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene, stickstoffhaltige Product aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 56°.

Den Analysen zufolge liegt das Hydrazid der Oxybrassidinsäure, C₈H₁₇ · C · (CH₂)₁₂ · CO₂H



Analyse: Ber. für C₄₄H₆₄O₄N₂.

Procente: C 75.00, H 11.93, N 3.97.

Gef. » » 74.92, 75.19, » 12.17, 11.84, » 3.75.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

358. Ernst Täuber: Ueber Nitrooxy- und Nitroamidoazoverbindungen.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Amidoazoverbindungen werden fast ausschliesslich durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf aromatische Amine, sei es direct, sei es durch Vermittlung von Diazoamidooverbindungen erhalten.

Man konnte, um zu neuen Amidoazoverbindungen zu gelangen, daran denken, solche aus Oxyazoverbindungen herzustellen, durch Ersatz der Hydroxylgruppe mittels der Amidogruppe.

Ein directer Ersatz beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak liess sich am ehesten bei den Azofarbstoffen des o-Nitrophenols erwarten, wie ja das letztere selbst in o-Nitranilin umgewandelt werden kann.

Der Versuch zeigte, dass die sulfurirten Azofarbstoffe des o-Nitrophenols sich ziemlich leicht in die entsprechenden Nitroamidoazosulfosäuren überführen lassen, viel glatter, als die Umwandlung von o-Nitrophenol in o-Nitranilin stattfindet, und ohne Bildung von Nebenproducten.

Man verfährt ganz allgemein in der Weise, dass man die betreffende Nitrooxyazosulfosäure mit der 3fachen Gewichtsmenge 20—

¹⁾ Entsprechende Arbeiten behufs Zerlegung der Stearol- und der Undekolsäure sind in meinem Laboratorium im Gange. Liebermann.

25 prozentigen Ammoniaks 16 Stunden lang im Rohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich in der Regel das Ammonsalz der entstandenen Nitroamidoazosulfosäure in schönen Krystallen und sehr vollständig ausgeschieden und kann durch blosses Absaugen isolirt werden.

Um die geschilderte Methode zur Herstellung von Nitroamidoazoverbindungen möglicher Weise der Praxis nutzbar zu machen, musste erst für die als Ausgangsmaterial dienenden Nitrooxyazo-verbindungen eine neue Darstellungsmethode gesucht werden; denn ihre Herstellung mittels *o*-Nitrophenol ist aus zweierlei Gründen im Grossen nicht ausführbar: Erstens ist das *o*-Nitrophenol für den gedachten Zweck nicht billig genug, zweitens reagirt es zu träge mit den Diazoverbindungen. Nur wenige Diazoverbindungen kuppeln sich einigermaassen glatt mit *o*-Nitrophenol, andere reagiren nur partiell, andere endlich überhaupt nicht in der beabsichtigten Weise.

Das *o*-Nitrophenol zeigt besonders deutlich, dass die Bildungsfähigkeit von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Phenolen nicht allein von der chemischen Natur des Phenols, sondern auch von derjenigen der Diazoverbindung abhängig ist.

Die Darstellung der in dem hydroxylfreien Kern sulfurirten Azofarbstoffe des *o*-Nitrophenols lässt sich nun leicht bewirken durch nachträgliche Einführung von Nitrogruppen in die Oxyazosulfosäuren.

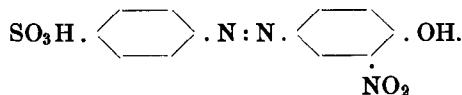
Während die nicht sulfurirten Oxyazoverbindungen, wie Nölting¹⁾ gezeigt hat, bei der Nitrirung Verbindungen liefern, welche die Nitrogruppe in der Parastellung des nicht hydroxylirten Kernes enthalten, nehmen die in diesem Kern sulfurirten Oxyazoverbindungen die Nitrogruppe in Orthostellung zur Hydroxylgruppe auf, selbst dann, wenn die Sulfogruppe nicht die Para- sondern eine Metastelle des anderen Kernes einnimmt.

Die Nitrirung erfolgt ausserordentlich glatt und ausschliesslich in dem angedeuteten Sinne, wenn man die Oxyazosulfosäure in der 5fachen Menge conc. Schwefelsäure löst und bei 10—20° die für 1 Mol. berechnete Menge Kalisalpeter unter Umrühren hinzufügt. Durch Eingießen in Wasser wird die gebildete Nitrooxyazosulfosäure in fein krystallisirtem Zustande abgeschieden und lässt sich in der Regel ohne Verluste aus etwa 10 procentiger Salzsäure umkrystallisieren. Die geschilderten Methoden für die Herstellung von Nitrooxy- und Nitroamidoazosulfosäuren wurden in einer grossen Anzahl von Fällen geprüft und ergaben überall günstige Resultate. Die sorgfältige analytische Prüfung wurde indessen auf die vier typischen Fälle, die Farbstoffe aus *m*- und *p*-Sulfanilsäure nämlich, beschränkt.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2997 f.

Ich beschreibe kurz die Eigenschaften der vier in Betracht kommenden Verbindungen.

m- Nitro-*p*-Oxyazobenzol-*p*-Sulfosäure,



Die Verbindung ist von Griess¹⁾ schon vor langer Zeit aus Diazobenzolsulfosäure und *o*-Nitrophenol dargestellt und kurz beschrieben worden. Ein sorgfältiger Vergleich der nach der eingangs beschriebenen Methode aus *p*-Oxyazobenzol-*p*-Sulfosäure erhaltenen Verbindung mit der Griess'schen ergab die Identität der beiden. Die Constitution wurde ferner noch durch spaltende Reduction bewiesen. Dabei wurde einerseits Sulfanilsäure regenerirt, andererseits salzaures Oxy-*m*-Phenyldiamin mit seinen charakteristischen Eigenschaften (Vesuvinreaction, sofortige Dunkelfärbung seiner wässrigen Lösung beim Versetzen mit Alkali) erhalten.

Die Nitrooxyazosulfosäure bildet, aus etwa 10prozentiger Salzsäure krystallisiert, flache, gelbe Nadelchen, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol und ist sehr wärmeempfindlich. Schon bei 80—90° getrocknet, nimmt sie eine dunklere Färbung an, die, laut Analyse, einer geringen Zersetzung zuzuschreiben ist. Die Säure bildet in sauren Lösungen ein schwefelgelbes, krystallinisches, normales Baryumsalz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist; in ammoniakalischer Lösung bildet sie ein fast unlösliches, rothorange-farbiges basisches Baryumsalz.

Die Acidität der Säure ist so stark, dass sie selbst durch starke Schwefelsäure aus ihrem Kaliumsalz nicht aschefrei erhalten werden konnte. Ihre Reindarstellung musste mittels des Baryumsalzes geschehen:

Analysen:

a) Freie Säure.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{SO}_6$	Procente:	S 9.9.
Gef.	»	» 10.15.

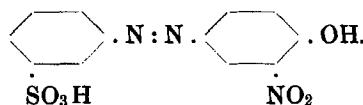
b) Normales Baryumsalz.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BaN}_3\text{SO}_6$	Procente:	Ba 17.54.
Gef.	»	» 17.46.

c) Natriumsalz der regenerirten Sulfanilsäure.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{NaNSO}_3$	Procente:	N 7.18.
Gef.	»	» 7.17.

¹⁾ Diese Berichte 11, 2195.

m-Nitro-p-Oxyazobenzol-m-Sulfosäure,

Die Verbindung lässt sich sehr leicht durch Nitrirung von *p*-Oxyazobenzol-*m*-Sulfosäure darstellen. Sie zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und wird aus verdünnter Salzsäure in flachen, goldgelben Prismen erhalten. Beim Trocknen nimmt sie schon unter 100° eine rothe Färbung an; die so getrocknete Substanz schmilzt im Capillarrohr bei 235° unter Zersetzung, während die gelbe, lufetrockne Substanz, die offenbar Krystallwasser enthält, bei 116° schmilzt und dann bei Steigerung der Temperatur wieder erstarrt.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen ähnelt die Verbindung der vorher beschriebenen isomeren *p*-Sulfosäure.

Durch spaltende Reduction wird Metanilsäure und salzaures Oxy-*m*-Phenyldiamin erhalten. Der Beweis für die angegebene Constitution wurde außerdem durch Vergleich mit dem aus Metanilsäure und *o*-Nitrophenol direct dargestellten Farbstoffe geführt. *o*-Nitrophenol kuppelt sich ziemlich glatt mit *m*-Diazobenzolsulfosäure und liefert dabei einen Farbstoff, der sich sowohl durch Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse, wie auch durch das Verhalten beim Erhitzen mit dem obigen als identisch erwies.

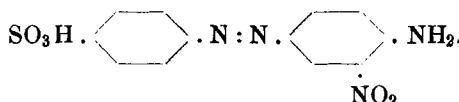
Analysen:

a) Nitrooxyazosulfosäure.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{SO}_6$	Procente:	C 44.58, H 2.80, S 9.90.
Gef.	»	» 45.03, » 3.20, » 10.15.

b) Regenerierte Metanilsäure.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{NSO}_3$	Procente:	N 8.09.
Gef.	»	» 7.85.

m-Nitro-p-Amidoazobenzol-p-Sulfosäure,

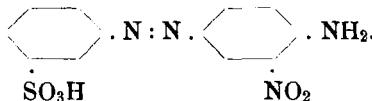
Bei der schon beschriebenen Darstellungsweise der Verbindung erhält man das schön krystallisierte Ammonsalz, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in röthlich-goldgelben Blättchen bis Prismen erhalten wird. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; es enthält Krystallwasser, welches es beim Erwärmen unter Verwitterung entlässt. Durch verdünnte Salzsäure erhält man aus dem Salze die freie Sulfosäure. Dieselbe bildet ein dunkelblaues

Krystallpulver, das unter dem Mikroskop im durchscheinenden Lichte granatrote Färbung erkennen lässt. Die Verbindung ist mit gelber Farbe in reinem Wasser leicht, in salzsäurehaltigem schwer löslich.

Die Amidosulfosäure ist natürlich diazotirbar und liefert schön gefärbte Azofarbstoffe.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4SO_5$ Procente: C 44.72, H 3.10.
Gef. » » 45.03, » 3.60.

m-Nitro-p-Amidoazobenzol-m-Sulfosäure,



Die Verbindung besitzt mit der vorher beschriebenen isomeren die grösste Aehnlichkeit. Das Ammonsalz ist noch krystallisationsfähiger als das der *p*-Säure. Es bildet bräunlichgelbe, broneglänzende, flache Prismen, die in der Wärme rasch verwittern.

Die freie Säure ist ein dunkelviolettes Krystallpulver.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4SO_5$ Procente: C 44.72, H 3.10.
Gef. » » 44.36, » 3.50.

Die homologen, aus Toluidinsulfosäuren hergestellten Nitrooxy- und Nitroamidoazosulfosäuren besitzen ganz ähnliche Eigenschaften wie die beschriebenen Verbindungen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

359. C. Liebermann: Ueber Additionen von Natriumalkylat.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Additionen von Alkoholen mittels Natriumäthylat an ungesättigte Säuren resp. Säureester sind bereits mehrfach, namentlich von Purdie¹⁾ an Fumar- und Maleinsäureester, und von Purdie und Marshall²⁾ an einige Ester der Acrylsäure, ferner von Claisen und Crismer³⁾ an Benzalmalonsäure beobachtet worden.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2238 und 18, Ref. 536.

²⁾ Diese Berichte 24, Ref. 855.

³⁾ Ann. d. Chem. 218, 143. — Gelegentlich dieser Arbeit möchte ich erwähnen, dass ich neulich (diese Berichte 26, 1571) nicht ganz richtig angegeben habe, dass nach Claisen und Crismer die Benzalmalonsäure beim Erhitzen quantitativ in Zimmtsäure und Kohlensäure zerfalle. Der Ausdruck quantitativ, welcher nach der von mir nachgewiesenen gleichzeitigen Bildung von etwa 5 pCt. Allozimmtsäure eine, wenn auch kleine, Einschränkung erfahren müsste, ist von Claisen und Crismer nicht gebraucht worden.