

Mit *m*-Toluidin und *p*-Toluidin erhält man die entsprechenden *m*-Toluol- und *p*-Toluolazoverbindungen, über welche später berichtet werden soll.

Dagegen konnten wir mit nitrierten Aminen bis jetzt, entgegen der sonst naheliegenden Voraussetzung, nicht über das Monoazoderivat herauskommen. Läßt man andererseits auf die Benzolazosalicylsäure *p*-Nitrodiazoniumchlorid einwirken, so bildet sich *p*-Nitrobenzolazosalicylsäure und außerdem, offenbar durch Abspaltung der Carboxylgruppe, das Phenoldisazo-*p*-nitrobenzol vom Schmp. 278° identisch mit dem Produkt, das durch Einwirkung von 2 Mol. *p*-Nitrodiazoniumchlorid auf Phenol erhalten wird.

Man krystallisiert das schwer lösliche Produkt zweckmäßigerweise aus Nitrobenzol oder aus Tetrachloräthan (das wir in neuerer Zeit öfters als Lösungsmittel benutzen) und erhält es so in braunen, verfilzten Nadeln.

0.1105 g Sbst.: 21.3 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{18}H_{12}N_6O_5$. Ber. N 21.42. Gef. N 21.55,

Die Acetylverbindung schmilzt bei 208°.

Zürich, Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

488. Eug. Grandmougin und H. Freimann: Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die *p*-Oxybenzoesäure.

(Eingegangen am 27. Juli 1907.)

Nach Versuchen von Limpricht und Fitze¹⁾ sollen sich bei Einwirkung von Diazoverbindungen auf die *p*-Oxybenzoesäure unter Abspaltung der Carboxylgruppe nur Azoderivate des Phenols bilden.

Außerdem erhielten die genannten Verfasser bei der Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die *p*-Oxybenzoesäure eine bei 213—215° schmelzende Substanz, die der Analyse nach ein Oxyazobenzol sein sollte, deren Eigenschaften uns aber vermuten ließen, daß es sich um das jüngst von uns dargestellte Phenol-2.4.6-trisazobenzol²⁾ handelt.

Wir haben daher die Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die *p*-Oxybenzoesäure wiederholt, einerseits um das von Limpricht und Fitze erhaltene Produkt mit unserem Phenoltrisazobenzol zu identifizieren, außerdem auch in der Überzeugung, daß die Benzol-azo-*p*-oxybenzoesäure sicher unter den Reaktionsprodukten entsteht.

¹⁾ Ann. d. Chem. **263**, 236 [1884].

²⁾ Diese Berichte **40**, 2662 [1907].

Der Versuch hat unsere Erwartung bestätigt: bei der Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die *p*-Oxybenzoesäure in sodaalkalischer Lösung erhielten wir neben Phenoldisazobenzol, das sich als Hauptprodukt bildet, eine geringe Menge der Benzolazo-*p*-oxybenzoesäure, die um so leichter zu charakterisieren war, als sie bereits auf anderem Wege erhalten wurde¹⁾.

Da das Phenoldisazobenzol in der kalten Sodalösung fast unlöslich ist, wurde nach der Einwirkung filtriert und aus dem Filtrate durch Salzsäure die Benzol-azo-*p*-oxybenzoesäure abgeschieden.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man sie in gelben Krystallen, die bei 220° schmelzen, mit konzentrierter Schwefelsäure Monazoreaktion geben (gelbe Lösung, die beim Verdünnen gelb bleibt und den Körper unverändert wieder abscheidet) und deren Zusammensetzung durch eine Analyse kontrolliert wurde.

0.0608 g Sbst.: 6.7 ccm N (21°, 720 mm).

$C_{13}H_{10}N_2O_3$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.87.

Eine Probe davon wurde in bekannter Weise mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetyliert und lieferte das Acetylprodukt, das aus Chloroform-Alkohol in orangeroten Nadeln vom Schmp. 198—199° krystallisiert.

Beim Kuppeln in ätzalkalischer Lösung erhielten wir neben dem Phenoldisazobenzol, das in weitaus größerer Menge entstanden war, den bereits von Limpricht und Fitze beschriebenen Körper vom Schmp. 215°, der sich als Phenoltrisazobenzol erwies.

Da die genannten Autoren bei der Analyse Werte gefunden hatten, die auf einen Monazokörper stimmten, wurde, trotzdem ein Zweifel nicht vorhanden sein konnte, dennoch eine Analyse durchgeführt.

0.0795 g Sbst.: 14.9 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{14}H_{18}N_6O$. Ber. N 20.68. Gef. N 20.7.

Auch die sämtlichen Reaktionen stimmen mit dem früher von uns dargestellten Präparat überein.

Zürich, Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ K. Auwers und H. Röhrig, diese Berichte **30**, 993 [1897].