

scheiterte. Andererseits bieten die beobachteten Thatsachen eine vollkommene Stütze für die Ansicht, dass in vielen Fällen die Bildung von Nitroverbindungen der von Nitrokörpern vorangeht.

Weitere Versuche sind im Gange.

**190. Ad. Claus u. Fr. Mallmann: Zur Geschichte der Orthoazobenzoesäure.**

(Mitgetheilt von Ad. Claus; eingegangen am 11. April.)

Schon vor einigen Jahren hatte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Mertitsch diese Säure (vergl. diese Berichte VIII, 41) in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Damals war namentlich die Frage nach der Zusammensetzung der Azobenzoesäure, welche durch die Entstehung des Azophenylens aus denselben zweifelhaft erscheinen musste, von Interesse; und als diese Frage durch den Nachweis, dass bei der trocknen Destillation des azobenzoesauren Kupfers Azobenzol gebildet wird, entschieden war, da unterliess ich die Publikation unserer Untersuchungen über die Orthoazobenzoesäure um so mehr, als wir eigentlich keine ganz glatten Resultate — namentlich immer wesentlich verschieden gefärbte Produkte, unter Umständen Ammoniakentwicklung bei der Einwirkung des Amalgams — erhalten hatten. Ich glaubte damals die von uns beobachteten Abweichungen in dem Verlauf der Reaction dem Umstand zuschreiben zu sollen, dass die von uns angewandte Orthonitrobenzoesäure nicht ganz rein gewesen sei, vielleicht noch von den gelben Produkten, die sich ja immer bei der Nitrirung der Benzoesäure bilden, enthalten habe. — Ich wollte daher die Versuche vor der Veröffentlichung erst nochmals wiederholen lassen, wozu ich denn erst diesen Winter gelangt bin, nachdem Hr. Mallmann es übernommen hatte, grössere Mengen absolut reiner Orthonitrobenzoesäure<sup>1)</sup> darzustellen. Obwohl nun mittlerweile von Hrn. Griess<sup>2)</sup> eine Mittheilung über die Orthoazobenzoesäure erschienen ist, haben wir doch unsere Arbeit weiter fortgesetzt, namentlich da wir gefunden hatten, dass die verschiedenen Farbenreactionen unter Umständen auch mit der reinen Säure erhalten werden können, also in den früheren Versuchen nicht durch Verunreinigungen bedingt waren.

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt der reinen Orthonitrobenzoesäure liegt etwas abweichend von den Angaben Griess's bei 146.5° C. (nicht bei 145° C.) In diesen Tagen ist mir das Manuscript einer in Erlenmeyer's Laboratorium ausgeführten Arbeit des Herrn Wiedmann zugegangen, in welcher eine genaue Untersuchung der 3 Nitrobenzoesäuren niedergelegt ist, und der gegenüber ich weitere Angaben über die Orthosäure unterlasse. — Hr. Wiedmann notirt den Schmelzpunkt der Säure zu 147° C.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1868.

Auch die vollständig reine, weisse Orthonitrobenzoësäure löst sich in Kali mit intensivgelber Farbe auf und trägt man in solche Lösungen Natriumamalgam ein, so wird die Farbe zunächst immer dunkler, bei concentr.<sup>1)</sup> Lösungen tiefdunkelbraun; fährt man aber mit dem Zusatz von Amalgam weiter fort, so dass lebhaftere Wasserstoffentwicklung eintritt, und sorgt dabei für gute Abkühlung, so geht die Färbung der Flüssigkeit wieder zu hellerer, gelber Nüance zurück. Versetzt man nach der Reduction die alkalische Lösung mit Säuren, so erhält man je nach Umständen ganz verschiedene Reactionen, und zwar scheint das abhängig zu sein: einmal von der Concentration der zur Anwendung kommenden Säure, dann aber auch davon, ob man in der Kälte oder in der Hitze operirt und bis zu welchem Stadium der Reduction die Einwirkung des Natriumamalgams gegangen war. Wird z. B. die noch warme Lösung sofort nach Einwirkung des Amalgams mit concentr. Salzsäure versetzt und erhitzt, so entstehen bald braune oder grüne, durch Kochen roth- oder blauviolett, fast schwarz werdende Lösungen, die erst nach dem Erkalten und längeren Stehen gleichgefärbte Niederschläge absetzen — bald aber fällt auf Zusatz der Säure direct ein gelber Niederschlag aus, der sich beim Kochen mit überschüssiger Säure mehr oder weniger zum Braunen verfärbt und entweder dunkelgefärbte oder farblose Lösungen ergiebt. Sicher erhält man die von Griess (l. c.) als Orthoazobenzoësäure beschriebene, gelbe Substanz als krystallinischen Niederschlag, wenn man genau nach seiner Vorschrift verfährt und ebenso, wenn man nach der Einwirkung des Amalgams die alkalische Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wobei die gegen Ende der Reaction heller gewordene Färbung wieder tief braun wird — dann stark mit Wasser verdünnt und nun in der Kälte mit Salzsäure fällt. Wir beabsichtigen, diese von Griess entdeckte Substanz nur in Beziehung auf die Destillationsprodukte ihrer Salze in Untersuchung zu ziehen, müssen aber bemerken, dass wir sie beim Umkrystallisiren aus Alkohol nicht in Form haarfeiner Nadelchen, sondern in massigen, wie es scheint prismatischen Krystallen erhielten. Sie löst sich auch in kochender Salzsäure in geringer Menge auf und scheidet sich aus dieser gelbgefärbten Lösung beim Erkalten wieder in der gleichen Krystallen aus. Von engl. Schwefelsäure wird sie in der Wärme zu einer tiefdunkelrothen Lösung aufgenommen, die beim Eingiesen in Wasser ein gelbes Coagulum von anscheinend unveränderter Substanz fallen lässt. Mit concentr. Salzsäure kann sie anhaltend gekocht werden, ohne die oben erwähnten Farbenreactionen zu

---

<sup>1)</sup> Dass bei verdünnten Lösungen Ammoniakentwicklung eintreten kann, wie Hr. Griess erwähnt hat, können wir bestätigen.

zeigen. — Diese letztere Thatsache scheint mir darauf hinzuweisen, dass die Farbenreactionen wesentlich einer Hydro-Orthoazobenzoëssäure zuzuschreiben sind; die nähere Untersuchung in Betreff dieses Punktes, sowie namentlich das Studium des violetten Farbstoffs, der aus alkoholischer Lösung in krystallinischer Form mit schönem Metallglanz erhalten wird, möchte ich Hrn. Mallmann vorbehalten.

**191. Ad. Claus u. O. May: Ueber Azophtalsäure.**

(Vorläufige Notiz von Ad. Claus; eingegangen am 11. April.)

Aehnliche Schwierigkeiten, wie bei der Darstellung der Orthoazobenzoëssäure, scheinen sich nach vorläufigen Versuchen auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrophtalsäure (Schmelzp.  $220^{\circ}$  C.) der Gewinnung eines einheitlichen, reinen Produktes entgegenzustellen. — Auf diese Reaction bezügliche Versuche, die wir Anfang des Winters unternommen hatten, wurden aufgehoben durch die Nothwendigkeit, für die beim Nitriren der Phtalsäure nach dem gewöhnlichen Verfahren gleichzeitig entstehenden Produkte eine Trennungs- resp. Reinigungs-Methode zu suchen — die Mittheilung unserer über diesen Gegenstand gemachten Erfahrungen müssen wir selbstverständlich verschieben, bis uns die ausführlichen Angaben des Hrn. Möller, der die Entstehung einer zweiten Nitrophtalsäure entdeckt und schon früher angezeigt hat (diese Berichte X, 709), zugänglich geworden sind (vergl. diese Berichte XI, 398). — Da aber gegenwärtig, wie ich erfahren habe, in verschiedenen Laboratorien über Nitrophtalsäure gearbeitet wird, so sehe ich mich veranlasst, durch diese Notiz Hrn. May das Recht zu wahren, die über die Einwirkung von Natriumamalgam auf die verschiedenen Nitrophtalsäuren begonnenen Untersuchungen ungestört fortsetzen zu können.

**192. Ad. Claus u. Jul. Moser: Zur Kenntniss der Azobenzolsulfonsäuren.**

(Mitgetheilt von Ad. Claus; eingegangen am 11. April.)

Die eingehende Untersuchung dieser Säuren hat durch die vor einiger Zeit (diese Berichte X, 1303) mitgetheilte, auffallende Reaction der Nitronaphtalinsulfonsäure, durch Einwirkung von Natriumamalgam in Naphtylamin und Schwefelsäure zu zerfallen, ein besonderes Interesse erhalten. — Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Moser zunächst die  $\alpha$  Azobenzolsulfonsäure, aus  $\alpha$ (Meta)-Nitrobenzolsulfonsäure (Schmelzp. des Chlorids =  $61^{\circ}$  C. des Amids =  $161^{\circ}$  C.) dargestellt, näher zu studiren begonnen.