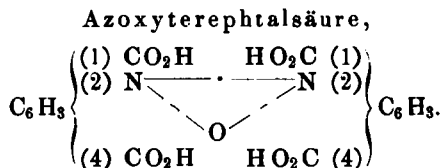


freien Blausäure entzieht, um so weniger tritt Verharzung ein. Das stark roth gefärbte Reactionsproduct wird getrocknet, hierauf wiederholt mit Aether ausgezogen, wobei beträchtliche Mengen eines rothen Harzes zurückbleiben; die ätherische Lösung wird mit dem gleichen Volumen Ligroin (Siedep. 40—60°) versetzt, wobei sich noch geringe Mengen harziger Producte abscheiden. Die filtrirte Lösung wird auf dem Wasserbade auf etwa $\frac{1}{3}$ ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt, worauf beim Erkalten die Azoxyterephthalaldehydsäure in gelblichen, büschelförmig angeordneten Nadeln auskrystallisirt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin erhält man die Säure analysenrein. Sie stellt so fast farblose Nadeln dar, leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen im Röhrchen bräunt sie sich bei 240° und zersetzt sich vollständig bei 280°. Neben ihren sonstigen Eigenschaften zeigt die Verbindung deutlich diejenige eines Aldehyds: Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, färbt die durch Schwefeldioxyd entfärbte Fuchsinlösung und giebt eine schön krystallisirende Phenylhydrazinverbindung.

Die Elementaranalyse der zweimal aus Aether-Ligroin umkrystallisirten Azoxyterephthalaldehydsäure ergab folgendes Resultat:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C ₁₆	192	56.1	55.8	—	»
H ₁₀	10	2.9	3.3	—	»
N ₂	28	8.1	—	8.3	»
O ₇	112	32.7	—	—	»
	<u>342</u>	<u>99.8</u>			

Die Phenylhydrazinverbindung der Azoxyterephthalaldehydsäure erhält man als orangegelben Niederschlag, wenn man die Lösung der Säure in verdünnter Essigsäure mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Zur Reinigung löst man die Verbindung in heissem Alkohol und versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, worauf sich beim Erkalten kleine, goldgelbe Prismen abscheiden. Der Körper schmilzt nicht ohne Zersetzung.



Die Lösung der Azoxyterephthalaldehydsäure in verdünnter Natronlauge wird mit der berechneten Menge Permanganat versetzt und bei

gelinder Wärme bis zur vollständigen Entfärbung stehen gelassen. Aus der vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirten Lösung scheidet sich beim Ansäuern die Azoxyterephthalsäure in Form gelblicher, mikroskopischer Nadeln ab, während aus der Mutterlauge mit Aether noch geringe Mengen ausgezogen werden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Säure rein, in Gestalt gelblicher, büschelförmig angeordneter Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser. Die ätherische Lösung zeigt schwach bläuliche Fluorescenz.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₁₆	192	51.3	51.2	—	
H ₁₀	10	2.6	2.6	—	›
N ₂	28	7.4	—	8.0	›
O ₃	144	38.5	—	—	›
	374	99.8			

Die Alkalisalze der Azoxyterephthalsäure sind schwach gelb gefärbt; das Ammoniumsalz krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in centimeterlangen Prismen. Das Silbersalz erhält man als gelben, lichtempfindlichen Niederschlag. Eine Silberbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze ergab:

Ber. für C ₁₆ H ₆ N ₂ O ₃ Ag ₄	Gefunden
Ag 53.8	53.9 pCt.

Die Azoxyterephthalsäure zersetzt sich beim Erhitzen zwischen 250—280°, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

Hydrazoterephthalsäure.

Behandelt man eine ziemlich concentrirte, alkalische Lösung der Azoxyterephthalsäure 2—3 Stunden bei gelinder Wärme mit Natriumamalgam, so tritt unter Entfärbung der gelblichen Lösung Reduction zu Hydrazoterephthalsäure ein. Beim Ansäuern scheidet sich die Säure in Gestalt eines weissen, krystallinischen Niederschlages ab, schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und Alkohol.

Wegen ihrer ausserordentlich leichten Oxydirbarkeit war es nicht möglich, die Hydrazoterephthalsäure in analysenreiner Form zu erhalten; die Säure selbst sowie ihre wässrigen und alkalischen Lösungen färben sich an der Luft unter Bildung von Azoterephthalsäure rasch orange-gelb. Sofort erfolgt diese Umwandlung durch saure Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure, Chromsäure, Brom u. a.

Azoterephthalsäure.

Eine Lösung von Hydrazoterephthalsäure in wenig Eisessig wird mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt und so lange am Wasser-

bade gelinde erwärmt, als die eingetretene orangegelbe Farbe derselben noch an Intensität zunimmt. Hierauf versetzt man mit Wasser und lässt langsam erkalten, wobei sich die Azoterephthalsäure in gelben Nadeln abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Säure ganz rein; dieselbe ist schwer löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol und Aether. Durch Zinn und Salzsäure wird sie zu Amidoterephthalsäure reducirt.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen zersetzt sich die Azoterephthalsäure über 200°, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

Die Analyse ergab nachstehende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₆	192	53.6	53.2 pCt.
H ₁₀	10	2.7	3.0 »
N ₂	28	7.8	7.6 »
O ₈	128	35.7	— »
	358	99.8	

Zur vollständigen Identificirung der Azoterephthalsäure wurde dieselbe noch auf eine andere Art dargestellt, nämlich nach der von Claus und May ¹⁾ für die Darstellung der Azophthalsäure angegebenen Methode, durch Reduction der Nitrosäure mit Natriumamalgam.

Nitroterephthalsäure wurde in ziemlich concentrirter alkalischer Lösung allmählich mit Natriumamalgam versetzt, wobei anfangs mit Eis gekühlt, zu Ende am Wasserbade gelinde erwärmt wurde. Aus der vom Quecksilber getrennten Flüssigkeit fällt verdünnte Schwefelsäure ein Gemenge von Azo- und Hydrazoterephthalsäure. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, in Eisessig gelöst und in der oben beschriebenen Weise mit salpetriger Säure oxydirt. Die so gewonnene Verbindung erwies sich vollkommen identisch mit der oben beschriebenen Azoterephthalsäure. Eine Stickstoffbestimmung ergab 7.9 pCt., die Theorie verlangt 7.8 pCt. Stickstoff.

Das weitere Studium der Einwirkung von Cyankalium auf nitrirte Aldehyde wird vorbehalten.

München und Elberfeld, im März 1886.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1331.