

Wir beabsichtigen vor Allem die Muttersubstanz der Safranine
 oder ihre Leukoverbindung (vermuthlich C_6H_4 $\begin{matrix} NH \\ | \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ C_6H_4) auf syn-

thetischem Wege darzustellen, und haben zu diesem Zweck schon eine Anzahl, bis jetzt allerdings vergeblicher, Versuche angestellt. Ferner handelt es sich darum, die Identität oder Nichtidentität der dialkylierten Safranine über allen Zweifel festzustellen.

Schliesslich scheint es gar nicht erwiesen, dass bei der Safraninbildung das zweite Monamin nur mit dem Stickstoff in den Diamidodiphenylaminrest eingreift. Ebenso gut kann, wie ich früher annahm, eine Kernecondensation eintreten. Es bleibt deshalb noch zu untersuchen übrig, ob Monamine mit besetzten Orthostellen, z. B. das Mesidin und das Xylidin CH_3 $\overset{1}{N}H_2$ $\overset{2}{C}H_3$ $\overset{3}$ bei der Oxydation mit Diamidodiphenylamin Safranine zu bilden im Stande sind.

Basel. Universitätslaboratorium.

631. Eug. Mentha und K. Heumann: Ueber Cyanazobenzol und *p*-Azobenzolmonocarbonsäure.

(Eingegangen am 29. November.)

Der gute Erfolg der Sandmeyer'schen Methode zur Ersetzung der Amidogruppe des Amidoazobenzols durch Chlor (Diese Berichte XIX, 1686) gab uns Veranlassung, dieselbe Amidogruppe, nach der auch von Sandmeyer aufgefundenen Methode (Diese Berichte XVII, 2650), durch Cyan zu vertauschen, um dann aus dem gebildeten Cyanid durch Verseifung eine Monocarbonsäure des Azobenzols darzustellen.

Wir gingen zur Darstellung eines *p*-Monocyanids des Azobenzols von 40 gr Amidoazobenzolchlorhydrat aus, welche nach den gleichen Verhältnissen wie früher (Diese Berichte XIX, 1687) bei *p*-Monochlorazobenzol angegeben, diazotirt wurden. Die Diazobenzolchloridlösung wurde dann in eine auf 90° gebrachte Lösung von 100 gr krystallisiertem Kupfersulfat und 112 gr 90procentiges Cyankalium in 600 ccm Wasser langsam, unter fortwährendem Schütteln, eintropfen gelassen. Wie bei der Kupferchlorürreaction, erzeugte jeder einflussende Tropfen der Diazoazobenzolchloridlösung eine lebhafte Stickgasentwicklung und einen anfänglich hellen, schliesslich dunkelbraun werdenden Nie-

derschlag. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und der stark nach Blausäure riechende Niederschlag, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, auf Thonplatten getrocknet.

Dieser in ziemlich grosser Menge erhaltene Körper stellt eine Mischung von Cyankupfer mit dem gewünschten Cyanid dar, jedoch vermengt mit harzigen Massen. Durch Sublimation erhält man braun-gelbe Nadeln, welche sich als unreines Paracyanazobenzol erweisen. Ihr Schmelzpunkt ist kein constanter, sondern variiert zwischen 76° und 113° . Aus diesen Nadeln kann man mit Leichtigkeit das reine *p*-Cyanazobenzol durch mehrmaliges Unkrystallisiren aus Benzol erhalten.

Es krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in kurzen, braunen Nadeln vom Schmelzpunkt $100-101^{\circ}$, welche in Wasser unlöslich, in warmem Alkohol leicht, schwerer in kaltem, sehr leicht löslich in Aether und Benzol sind.

Dieses Nitril einer Azobenzolcarbonsäure zeigt an der Luft eine grosse Beständigkeit, und wird durch Kochen mit verdünnten Alkalien mit ziemlich grosser Leichtigkeit in die unten beschriebene Azobenzolmonocarbonsäure, resp. in das entsprechende Alkalisalz derselben übergeführt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9N_3$
C	75.27	75.36 pCt.
H	4.43	4.35 »
N	—	20.29 »

Para-Azobenzolmonocarbonsäure $C_6H_5N=NC_6H_4-COOH$.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute an Carbonsäure ist es von grosser Wichtigkeit, dass das zu verseifende Nitril möglichst rein sei. Ein Verseifungsversuch den wir mit dem rohen Product, d. h. mit dem Gemisch des Cyanazobenzols mit Cyankupfer anstellten, führte zu einer sehr schlechten Ausbeute, da sich dabei Doppelsalze des Cyankupfers mit Cyankalium in ziemlich grosser Quantität bildeten.

Es ist daher rathsam, zuerst ein reines Cyanid darzustellen. Dies geschieht entweder durch Sublimation des Gemisches, oder besser durch mehrmaliges Ausziehen des Nitrils mit warmem Alkohol und Ankrystallisiren des Productes aus diesem Lösungsmittel. Das *p*-Cyanazobenzol wird auf diese Weise in genügender Reinheit in Form einer hellbraunen Krystallmasse erhalten.

Dieselbe wurde dann mit mässig concentrirter Kalilauge versetzt, und nach dreistündigem Kochen war die Verseifung des Nitrils eine vollständige. Bei dieser Operation trat ein ziemlich intensiver Ammoniakgeruch auf und die Lauge färbte sich mehr und mehr braun-

gelb. Es blieb am Ende der Verseifung eine kleine Menge harziger Masse zurück, und nach dem Filtriren der alkalischen Lösung krystallisirte beim Erkalten aus derselben das Kalisalz der Carbonsäure, in Form von glänzenden braungelben Blättchen. Die Flüssigkeit wurde alsdann eingedampft und das erhaltene Kalisalz einige Male aus Wasser umkrystallisirt.

Durch Versetzen der wässrigen Lösung desselben mit Salzsäure, wurde die *p*-Azobenzolmonocarbonsäure in Form graubrauner Flocken gefällt. Das Filtrat war schwach fuchsinroth gefärbt. Dieser als Nebenproduct in Spuren entstandene röthliche Farbstoff wird durch Neutralisiren mit Alkalien gelb und sein Spectrum ist wesentlich verschieden von dem des salzsauren Amidoazobenzols.

Die rohe Carbonsäure wurde nach dem Ausfällen gut gewaschen und nach dem Trocknen in warmem Alkohol aufgenommen, worin sie ziemlich leicht löslich ist. Beim Erkalten der braungefärbten alkoholischen Lösung wurde die reine *p*-Azobenzolmonocarbonsäure in Form von langen, schön diamantglänzenden braunen Prismen erhalten.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_2$
C	68.99	69.03 pCt.
H	4.50	4.42 »
N	—	12.39 »
O	—	14.16 »

Durch ihre prachtvolle Krystallisation, sowie durch ihre Löslichkeit in Alkohol, Aether und warmem Benzol, unterscheidet sich diese Paraazobenzolmonocarbonsäure sehr leicht von der Paraazobenzoldicarbonsäure oder *p*-Azobenzoesäure. Diese von Beilstein und Reichenbach (Ann. Chem. Pharm. 129, 144) aus *p*-Nitrobenzoesäure und Natriumamalgam, sowie von Zinin (Ann. Chem. Pharm. Supplementband 3, 160) aus Nitrobenzil und alkoholischem Kali erhaltene Säure ist, im Gegensatz zu der Monocarbonsäure, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, und stellt ein fleischfarbenes amorphes Pulver dar. Auch die meisten ihrer Salze unterscheiden sich durch ihren Amorphismus von denjenigen der Monocarbonsäure, welche meist krystallisirt sind. Grössere äussere Analogie zeigt die Monocarbonsäure des Azobenzols dagegen mit der Orthoazobenzoesäure von Griess (Diese Berichte X, 1869), die in haarfeinen, dunkelgelben Nadeln krystallisirt. Dieselbe ist auch in Alkohol und Aether löslich, dagegen unlöslich in Benzol. Die Metabenzoesäure, welche Strecker beim Behandeln von *m*-nitrobenzoesäurem Natrium mit Natriumamalgam erhielt (Ann. Chem. Pharm. 129, 134), ist auch, wie die Parasäure, ein sehr wenig lösliches amorphes Pulver und kaum gelblich gefärbt.

Einen bestimmten Schmelzpunkt für die Paraazobenzolmonocarbonsäure konnten wir nicht constatiren, indem über 210° die Verbindung sich dunkel färbte und sich unter steigender Schwärzung zersetzte.

Beim Glühen mit Kalk liefert die Säure eine in langen hellgelben Nadeln sublimirende Substanz, welche ihrem Aussehen und ihrem Schmelzpunkt 170—171° nach höchst wahrscheinlich Azophenylen $C_{12}H_8N_2$ war, ihrer geringen Menge halber doch nicht näher untersucht werden konnte.

Zur Charakterisirung der *p*-Azobenzolmonocarbonsäure wurden noch das Kalium und das Baryumsalz rein dargestellt und analysirt. Kaliumsalz $C_6H_5N:NC_6H_4COOK$. Das reine Salz wurde aus dem rohen Verseifungsproduct des Nitrils der Carbonsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhalten. Es krystallisirt aus demselben in sehr leicht löslichen hellbraungelben krystallwasserfreien Nadeln, die in Alkohol ebenfalls löslich sind.

Die Kaliumbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}N_2O_2K$
K	14.33	14.40 pCt.

Baryumsalz $(C_6H_5N:NC_6H_4COO)_2Ba$. Das Baryumsalz wurde durch Fällen einer Kaliumsalzlösung mit Chlorbaryum erhalten. Es krystallisirt in blassen, braungelben, wasserfreien Nadeln, welche in Wasser schwer löslich, dagegen etwas leicht löslich in Alkohol sind.

Die Baryumbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{18}N_4O_4Ba$
Ba	23.38	23.32 pCt.

Durch Ausfällen des Kaliumsalzes mit verschiedenen Salzlösungen, wurden noch einige Salze der *p*-Azobenzolmonocarbonsäure erhalten und untersucht:

Das Ammonium und das Natriumsalz bildet gelblich weisse Nadeln. Das Magnesiumsalz ist weiss, das Bleisalz gelblich, ebenso das Silbersalz; das Ferrisalz dagegen ist bräunlich.

Alle diese Salze scheiden sich — wenn in der erwähnten Weise erhalten — in Form von Krystallniederschlägen aus.

Zürich, techn. chem. Laborat. des Polytechnikums.