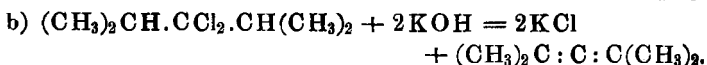
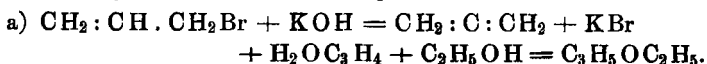


entsteht dieser zwar zunächst, setzt sich aber sofort zum weitaus grössten Theile mit der alkoholischen Kalilösung zu einem Aether um. Ausgenommen ist der Fall, dass der Aether zur Klasse der tertiären Aether gehört. Dann bleibt der gesammte Kohlenwasserstoff unverändert bestehen, wie dies die Versuche bezüglich der Darstellung des Tetramethylallens lehren. — Beispiele:



4. Zur Bildung eines Aethers genügt es nicht, dass ein ungesättigter Kohlenwasserstoff und ein Alkohol vorhanden sind; hierzu ist unbedingt alkoholische Kalilösung erforderlich, z. B. Allen und Aethylalkohol geben im zugeschmolzenen Rohre erhitzt Allyläthyläther nur dann, wenn Aetzkali vorhanden ist.

5. Das Allen und seine Homologen, sowie diejenigen Aether, welche sich aus denselben durch Anlagerung von Alkohol bilden können, geben mit Mercurisalzen eine weisse Fällung. Dies ist nachgewiesen für das Allen, das Tetramethylallen und den Aethylallyläther.

274. St. v. Kostanecki und J. D. Zibell: Zur Geschichte der Orthooxyazofarbstoffe.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die uns soeben zugegangene Arbeit des Hrn. Limpricht¹⁾: »Ueber einige Azofarbstoffe« veranlasst uns zu folgender Mittheilung, die wir bereits Mitte April d. J. in der hiesigen chemischen Gesellschaft vorgetragen haben²⁾.

Im Anschluss an die Untersuchungen des Einen von uns über beizenziehende Farbstoffe³⁾ haben wir das Studium der von den Oxybenzoësäuren derivirenden Azofarbstoffe aufgenommen in der Hoffnung, auch bei den Farbstoffen mit den salzbildenden Gruppen $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C} \\ \text{O} \text{ O} \text{ H} \end{matrix}$ eine ähnliche Gesetzmässigkeit zu finden, wie sie sich bei den phenol-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 224.

²⁾ Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie 1891, No. 20.

³⁾ Diese Berichte XX, 3147 und XXII, 1347.

artigen Farbstoffen, den Dioximen, den Nitrosophenolen u. a. nachweisen liess.

Die Vermuthung, dass eine ganz analoge Gesetzmässigkeit bei den Azofarbstoffen der Oxybenzoësäuren thatsächlich vorhanden ist, hat bereits Nietzki in seiner »Chemie der organischen Farbstoffe« (Seite 56) ausgesprochen¹⁾; indessen hat er nur die Azofarbstoffe der Salicylsäure auf ihr Färbevermögen eingehend untersucht²⁾. Eine genaue Charakterisirung der aus den drei isomeren Oxybenzoësäuren darstellbaren Azofarbstoffe erschien uns aber um so wünschenswerther, als wir bei einem gelegentlichen Versuche die Beobachtung gemacht hatten, dass bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Paraoxybenzoësäure Producte resultiren, welche sich von den Azofarbstoffen der Salicyl- und der Metaoxybenzoësäure in mehreren Eigenschaften wesentlich unterscheiden.

Was zunächst die Phenylazo-Salicylsäure und die Phenylazo-*m*-Oxybenzoësäure betrifft, so erhält man diese Verbindungen am reinsten, wenn man Diazobenzolchlorid mit den Oxybenzoësäuren bei Gegenwart von Natriumcarbonat paart. Die entstehenden Farbstoffe werden aus der Sodalösung mit einer Säure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Phenylazo-Salicylsäure zersetzt sich, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 211^o, die Phenylazo-*m*-oxybenzoësäure bei 205^o. Der Analyse unterworfen, gaben beide Verbindungen die erwarteten Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	Phenylazo-salicylsäure	Phenylazo- <i>m</i> -oxybenzoësäure	für $C_8H_5N_2C_6H_3$ $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$
N	11.94	11.78	11.57 pCt.

Mit diesen beiden Farbstoffen stellten wir nun den Färbeversuch an, welcher ergab, dass die Phenylazo-*m*-oxybenzoësäure im Gegensatz zu der Phenylazosalicylsäure keine Färbungen auf gebeizter Baumwolle erzeugt.

Während, wie bereits erwähnt, die beschriebenen Azosäuren in Soda leicht löslich waren, war das mittelst Paraoxybenzoësäure erhaltene Reactionsproduct zum grössten Theile in Sodalösung unlöslich. Durch heisse Sodalösung liess es sich scharf in zwei Fractionen trennen, welche auch verschiedene Löslichkeit im Alkohol besaßen: Der in Soda lösliche Theil war in Alkohol leicht löslich, krystallisirte aus verdünntem Alkohol in orangefarbenen Tafeln vom Schmelz-

¹⁾ Vergl. auch Nietzki, D. R.-P. No. 46203, vom 25. Februar 1888.

²⁾ D. R.-P. No. 44170, vom 16. November 1887.

punkte 150° und ergab bei der Analyse Zahlen, die keinen Zweifel übrig liessen, dass hier das Phenylazophenol (Oxyazobenzol) vorlag:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5N_2C_6H_4OH$
C	72.86	72.72 pCt.
H	5.08	5.05 »
N	14.12	14.14 »

Derjenige Theil, welcher in Natriumcarbonat unlöslich war, löste sich leicht in Alkali und krystallisirte aus Alkohol in bräunlichrothen Blättchen, welche bei 131° schmolzen. Durch diese Eigenschaften charakterisirte sich die Verbindung als das von Griess¹⁾ beschriebene Phenylidiazophenol, was auch durch die Analyse bestätigt wurde:

	Gefunden		Ber. für $(C_6H_5N_2)_2C_6H_3OH$
N	18.22	18.29	18.65
			18.54 pCt.

Die Paraoxybenzoësäure lieferte also dieselben Verbindungen, welche bei Anwendung des Phenols entstehen. Sie verhält sich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid wie die β -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzpunkte 157°, in welcher nach Nietzki und Guitermann²⁾ die Carboxylgruppe bei dieser Reaction gleichfalls abgespalten wird.

Die Verdrängung des Carboxyls durch die Azogruppe erfolgte stets, wie wir auch die Versuchsbedingungen (durch Vornahme der Paarung in Kali-, Soda- oder NatriumacetalLösung) modificiren mochten.

Dieser Befund musste uns um so mehr überraschen, als ein Azofarbstoff der Paraoxybenzoësäure — die Sulfanilsäureazo-*p*-oxybenzoësäure — vor einigen Jahren Griess³⁾ Veranlassung gab, seine Prioritätsrechte auf den experimentellen Nachweis der Existenz der Orthoazofarbstoffe gegenüber den Arbeiten von Noelting und Witt⁴⁾ und von Liebermann und dem Einen⁵⁾ von uns geltend zu machen. Griess berief sich hierbei auf seine zwei Jahre früher gemachte Angabe⁶⁾, »dass sich die Paraoxybenzoësäure der Paradiazobenzolsulfonsäure (Diazosulfanilsäure) gegenüber genau ebenso verhält, wie die Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure.«

1) Diese Berichte IX, 628.

2) Diese Berichte XX, 1274.

3) Diese Berichte XVII, 338.

4) Diese Berichte XVII, 77.

5) Diese Berichte XVII, 130.

6) Diese Berichte XV, 2190.

Da es uns immerhin möglich schien, dass die Diazosulfanilsäure anders als das Diazobenzol auf Paraoxybenzoësäure reagiren könnte, so haben wir den Versuch von Griess wiederholt. Beim Eintragen der diazotirten Sulfanilsäure in eine Paraoxybenzoësäure enthaltende Sodalösung erhielten wir einen in goldgelben Blättchen krystallisirenden Körper, so wie auch Griess seine Verbindung beschreibt. Der Krystallwassergehalt und die bei der Kohlenwasserstoffbestimmung erhaltenen Zahlen stimmten gleichfalls mit den Angaben von Griess überein, wie die folgende Zusammenstellung zeigt; indessen erwies sich diese gelbe Substanz als ein Natriumsalz, und zwar als Natriumsulfanilsäureazophenol.

	Gefunden		Berechnet
	Kostanecki und Zibell	Griess	für $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_4OH + 2H_2O$
H ₂ O	10.22	10.68	10.71 pCt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet
	Kostanecki und Zibell	Griess	für $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_4OH$
C	48.46	48.12	48.00 pCt.
H	3.65	3.36	3.00 »
N	9.24	—	9.33 »
S	10.73	—	10.66 »
Na	7.79	—	7.66 »

Es war also auch bei der Einwirkung der Diazosulfanilsäure auf Paraoxybenzoësäure die Abspaltung der Carboxylgruppe eingetreten. Um dies noch schärfer nachzuweisen, stellten wir das oben beschriebene Natriumsalz aus Sulfanilsäure und Phenol dar. Am besten erhält man die Verbindung, wenn man in eine alkalische Phenollösung Diazosulfanilsäure einträgt und die erhaltene Lösung mit Essigsäure (nicht, wie Limpricht nun vorschlägt, mit Salzsäure) ansäuert. Es fällt alsdann sofort das gelbe Natriumsalz, welches denselben Krystallwassergehalt besitzt:

	Gefunden	Berechnet
		für $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_4OH + 2H_2O$
H ₂ O	10.47	10.71 pCt.

Die Natriumbestimmung in der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
		für $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_4OH$
Na	7.48	7.66 pCt.

Zum Ueberfluss wurde aus beiden Natriumsalzen durch Salzsäure das freie Sulfanilsäureazophenol dargestellt, welches aus verdünnter

Salzsäure in orangefarbenen Prismen mit dem charakteristischen, stark violetten Flächenschimmer krystallisirte.

Alle Versuche, durch Veränderung der Copulationsbedingungen doch zu dem Azofarbstoffe der Paraoxybenzoëssäure zu gelangen, schlugen auch hier fehl, so dass wir bestimmt behaupten zu können glauben, dass durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid und von Diazosulfanilsäure auf die Paraoxybenzoëssäure unter den gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen keine Farbstoffe der Paraoxybenzoëssäure darstellbar sind. Wir halten es auch, gestützt auf die von Griess angeführten Daten, für höchst wahrscheinlich, dass die Griess'sche Verbindung nichts anderes war, als das von uns erhaltene Natriumsulfanilsäureazophenol, dessen Natriumgehalt von Griess unbemerkt geblieben ist. Da die für dieses Natriumsalz berechneten Zahlen mit denjenigen für die Sulfanilsäureazo-*p*-oxybenzoëssäure fast zusammenfallen, so hat er durch die Krystallwasser- und die Kohlenwasserstoffbestimmung die von ihm vermuthete Formel bestätigt gefunden. Als sicher bewiesen möchten wir aber diese Behauptung doch nicht hinstellen, da die Geschichte der Azofarbstoffe mehrere Fälle von ganz verschiedenem Reactionsverlaufe unter nur wenig modificirten Copulationsbedingungen aufweist. Ein einwurfsfreier Beweis könnte nur durch Prüfung des Analysenpräparates von Griess oder durch den Vergleich der etwa auf einem Umwege dargestellten Sulfanilsäureazo-*p*-oxybenzoëssäure mit der von Griess beschriebenen Verbindung erbracht werden.

Wenn man aber auch annehmen wollte, dass die Azofarbstoffe der Paraoxybenzoëssäure unter abnormen Bedingungen in der That zu erhalten sind, so sind jedenfalls die Versuchsbedingungen in den Griess'schen Arbeiten nicht angegeben; auch fehlen darin jegliche Anhaltspunkte für die Constitution des beschriebenen Körpers. Wenn also Griess die Thesis vertheidigte, dass auch parasubstituirte Phenole Azofarbstoffe zu liefern im Stande sind, so hat er damals nur durch Zufall das Richtige behauptet. Sichere experimentelle Belege hierfür hatte er nicht in den Händen.

Bern. Universitätslaboratorium.