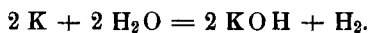


und erscheint unklar, weil bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes durch secundäre Wirkung Wasserstoff frei werden muss)«.

Es ist ja aus der Gleichung selbst ersichtlich, dass sie nur für den Vorgang an der Anode aufgestellt ist, denn sie stellt die Zersetzungsweise des Anions,  $C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO$ , und nicht die des ganzen Salzes dar. Die Entstehung von Wasserstoff erfolgt nach der entsprechenden Kathodengleichung:



Die ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in den Annalen d. Chem.

London. University College. Chemisches Laboratorium.

#### 119. August Blank: Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die $\alpha$ -Oxyvitinsäure.

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Es gilt für erwiesen, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole keine Combination eintritt, wenn in dem Phenol die Parastellung sowie beide Orthostellungen besetzt sind. Eine Ausnahme von dieser Regel schien die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure (OH : COOH : COOH : CH<sub>3</sub> = 1 : 2 : 4 : 6) zu machen, da diese Säure, wie aus dem kürzlich erschienenen französischen Patente No. 221370 hervorgeht, leicht und glatt mit Diazoverbindungen reagirt. Nach den Angaben dieses Patentes greift die Diazogruppe in die Metastellung zur Hydroxylgruppe ein, so dass in den so erhaltenen Azoverbindungen die ersten Vertreter der neuen Gruppe der Metaoxyazokörper vorliegen würden.

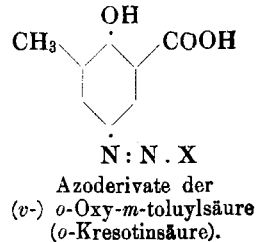
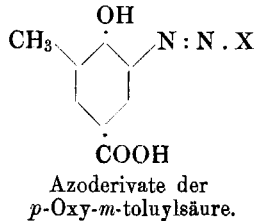
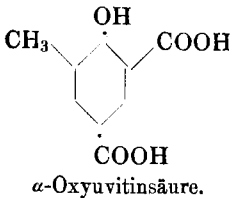
Nun hat sich in einer Reihe von Fällen herausgestellt, dass Diazoverbindungen auf solche Phenole, in denen Ortho- oder Parastellung durch Carboxylgruppen besetzt sind, derart einwirken, dass die den Eintritt der Diazogruppe hindernde Carboxylgruppe eliminiert wird. So giebt die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzpunkt 157° beim Kombiniren mit Diazoverbindungen die Azoderivate des  $\beta$ -Naphthols<sup>1)</sup>, die  $\alpha$ -Naphtholcarbonsulfosäure (OH : COOH : SO<sub>3</sub>H = 1 : 2 : 4) dieselben Farbstoffe wie die  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure 1 : 4<sup>2)</sup>. Noch auffallender ist das Verhalten der *p*-Oxybenzoësäure, die mit Diazobenzolchlorid u. s. w. die Azoderivate des Phenols unter Abspaltung der

<sup>1)</sup> Nietzki und Guiterman, diese Berichte 20, 1274.

<sup>2)</sup> K. König, diese Berichte 23, 809.

Carboxylgruppe liefert, trotzdem in ihr beide Orthostellungen frei sind.<sup>1)</sup>

Angesichts dieser Thatsachen lag die Vermuthung nahe, dass auch die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure als solche nicht im Stande sein würde, Azoverbindungen zu liefern, sondern dass beim Kombiniren dieser Säure mit Diazoverbindungen unter Austritt von Kohlensäure entweder die Azoderivate der *p*-Oxy-*m*-toluylsäure oder, was infolge des Verhaltens der *p*-Oxybenzoesäure wahrscheinlicher war, die Azoderivate der (*v*-) *o*-Oxy-*m*-toluylsäure entstehen würden, wie folgende Formeln veranschaulichen:



Der Versuch hat diese letztere Annahme bestätigt. Es wurde speciell das Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid auf die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure untersucht, dessen Darstellung in folgender Weise vorgenommen wurde:

Eine durch Eisstücke auf 0° abgekühlte Lösung von 20 g  $\alpha$ -Oxyvitinsäure in 300 ccm einer Sodalösung von 15 pCt. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalt wurde unter lebhaftem Umrühren mit der eiskalten, aus 9.3 g Anilin und 7 g Natriumnitrit in salzsaurer Lösung bei 0° hergestellten Diazoverbindung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen war die Reaktionsmasse zu einem Brei gelber Blättchen (oder flacher Nadeln) erstarrt. Es wurde auf 60° langsam angewärmt, wieder erkalten gelassen, das ausgeschiedene Natriumsalz des Azokörpers abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das so erhaltene Natriumsalz krystallisirt in gelben Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Beim Versetzen seiner Lösung mit Salzsäure fällt die freie Azocarbonsäure aus. Dieselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus kochendem Toluol oder Benzol leicht rein in Form goldglänzender gelber Blättchen erhalten, die bei 198—199° (uncorr.) schmelzen und sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen. In Alkohol, Aether und Aceton ist diese Azocarbonsäure äusserst leicht löslich, in Ligroïn und Wasser fast unlöslich. In heissem Toluol, Benzol oder Chloro-

<sup>1)</sup> St. v. Kostanecki und J. D. Zibell, diese Berichte 24, 1695; sowie Limpricht, Ann. d. Chem. 263, 236.

form löst sie sich verhältnissmässig leicht und scheidet sich daraus beim Erkalten grösstentheils wieder ab. Die Analyse ergab:

Ber. für  $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_4(OH)(CH_3)COOH$ .

Procente: N 10.94

Gef. » N 11.07, 11.13.

Für das Natriumsalz dieser Azocarbonsäure wurde gefunden:

Ber. Procente: Na 8.27

Gef. » Na 8.12.

Hieraus geht hervor, dass die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure in der That bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid Kohlensäure abspaltet und die Azoverbindungen einer Kresolcarbonsäure liefert. Um festzustellen, ob hierbei die in Ortho- oder die in Para-Stellung befindliche Carboxylgruppe eliminirt wird, wurde durch Kombination von Diazobenzolchlorid mit (*v*-) *o*-Oxy-*m*-toluylsäure (*o*-Kresotinsäure) die Benzolazo-ortho-kresotinsäure dargestellt. Diese Azoverbindung, die bei der Analyse

a) in Form der freien Säure 11.45 pCt. N

b) » » des Natriumsalzes 8.19 » Na

ergab, zeigt in jeder Beziehung vollkommene Uebereinstimmung mit dem aus der  $\alpha$ -Oxyvitinsäure dargestellten Azokörper, so dass an der Identität beider nicht zu zweifeln ist. Sonach greift das Diazobenzolchlorid bei der Kombination mit  $\alpha$ -Oxyvitinsäure in die Para-stellung zur Hydroxylgruppe ein unter Elimination der daselbst befindlichen Carboxylgruppe und die Azoderivate dieser Säure gehören nicht der Meta-, sondern der Para-Reihe an.

Elberfeld, den 1. März 1893. Laboratorium der Farbenfabriken  
vorm. Fr. Bayer & Comp.

## 120. Joh. Pinnow: Die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amidoxime.

(Nachtrag.)

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriël.)

Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser war, wie früher<sup>1)</sup> gezeigt, Benzenyl- und *p*-Tolenylamidoxim zu 43—44 pCt. in den isomeren Phenyl- bez. *p*-Tolylharnstoff übergeführt worden, Phenyläthylamidoxim hatte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4167.