

werthen; weiterhin sollen dann noch einige andere Vanadylverbindungen, z. B. das Chlorid und das Oxalat, in dem gleichen Sinne bearbeitet werden <sup>1)</sup>).

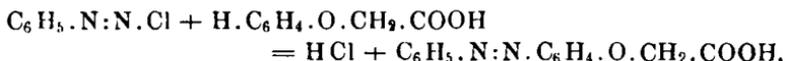
Berlin N., November 1901. Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium.

**590. J. Mai und F. Schwabacher: Einwirkung von Monochloressigsäure auf Oxyazoverbindungen.**

(Eingegangen 22. November 1901).

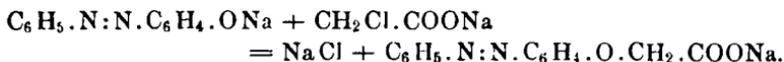
Nachdem aromatische Glycinderivate des Oestere zu Azofarbstoffen combinirt wurden, lag der Gedanke nahe, auch die dem Phenylglycin ähnlich constituirte Phenoxylessigsäure mit Diazokörpern zu paaren, um Carboxymethoxyazoverbindungen zu gewinnen, die zu jenen in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie die Tropäoline zu den Chrysoindinen.

Es war folgende Reaction zu erwarten:



Da weder Diazobenzolchlorid noch *p*-Diazobenzolsulfosäure mit Phenoxylessigsäure reagierte, so schlugen wir, um zu Azofarbstoffen mit der auxochromen Gruppe  $\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  zu gelangen, den directen Weg ein und behandelten den fertigen Oxyazokörper mit Monochloressigsäure bei Anwesenheit von Alkali.

**Monochloressigsäure und *p*-Oxyazobenzol.**



Man verfährt am besten nach folgender Vorschrift:

5 g Oxyazobenzol, 2 g Natriumhydroxyd und 2.5 g Chloressigsäure löst man in 100 ccm Wasser und erhitzt die Lösung in einer Porzellanschale über freiem Feuer, bis sich eine breiartige Masse bildet, worauf man auf dem Wasserbade bis zur Staubtrockne eindampft. Der Rückstand wird durch Erwärmen mit 20 ccm 5-proc. Natronlauge aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich ein orangerothter Körper ab, der abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet wird. Durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure bildet sich aus dem Natriumsalz die gelb gefärbte, freie Säure,

<sup>1)</sup> Mit dem Studium der Verbindungen, die vierwerthiges Vanadin als Anion enthalten, ist bereits begonnen worden.

die selbst in heissem Wasser nur spurenweise löslich ist. Aus heissem 50-proc. Alkohol krystallisirt sie in langen Nadeln. Schmp. 193°.

0.2238 g Sbst.: 22.2 ccm N (24°, 732 mm). — 0.1454 g Sbst.: 0.3516 g CO<sub>2</sub>, 0.0690 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.62, H 4.70, N 10.94.  
Gef. » 65.94, » 5.28, » 10.70.

Die Reaction ist demnach in dem gewünschten Sinne verlaufen, was um so bemerkenswerther ist, als es uns nicht gelang, das analoge Amidoazobenzol mit Chloressigsäure zu combiniren.

Zur Rückbildung des Oxyazobenzols wurde der neue Körper mit 8-proc. Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 140° erwärmt, da starke Salzsäure zu weitgehende Zersetzungen herbeiführte. In der Flüssigkeit hatte sich nach dem Erkalten ein fester Körper abgeschieden, der grösstentheils in Natronlauge leicht löslich war. Durch Einleiten von Kohlensäure konnte Oxyazobenzol gefällt werden.

Zur Reindarstellung des Natriumsalzes wurde die freie Säure in absolutem Alkohol gelöst und die berechnete Menge Natriumalkoholat hinzugefügt.

0.2470 g Sbst.: 0.0632 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na. Ber. Na 8.27. Gef. Na 8.30.

Der Aethylester bildete sich leicht durch Erhitzen der alkoholischen Lösung der Säure am Rückflusskühler unter Einleiten von Salzsäuregas. Nach dem Abdampfen des Alkohols blieb ein Oel zurück, das durch Reiben unter gleichzeitiger Eiskühlung krystallinisch erstarrte. Es lässt sich aus verdünntem Alkohol krystallisiren, besitzt grünliche Farbe und schmilzt bei 70°.

0.1142 g Sbst.: 10.20 ccm N (18.5°, 748 mm). — 0.1103 g Sbst.: 0.2739 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.60, H 5.60, N 9.86.  
Gef. » 67.70, » 6.00, » 10.13.

### Sulfosäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit dunkelrother Farbe ohne weitere Einwirkung in der Kälte, während stark rauchende Säure sulfurirt und zugleich die Carboxymethylgruppe hydrolytisch abspaltet. Wendet man 5 pCt. SO<sub>3</sub>-haltige Schwefelsäure an, so wird die Hydrolyse vermieden, und man erhält eine Monosulfosäure. Man trägt unter Eiskühlung die Säure langsam ein und lässt 12 Stunden stehen. Man giesst in wenig Wasser, salzt mit Kochsalz aus und krystallisirt aus verdünnter Kochsalzlösung. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Baryumchlorid das Baryumsalz.

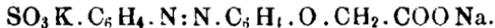
0.1228 g Sbst.: 0.0594 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SBa. Ber. Ba 29.08. Gef. Ba 28.40.

Bildung der Sulfosäure mittels *p*-Sulfanilsäure.

Durch Einwirkung von *p*-Diazobenzolsulfosäure auf Phenol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd wurde das phenolazobenzolsulfosaure Kalium dargestellt; 16 g desselben wurden mit 5 g Chloressigsäure in 100 ccm 5-proc. Natronlauge gelöst und wie oben weiterbehandelt. Der Rückstand wird mit 100 ccm 3-proc. Natronlauge heiss ausgezogen.

Es scheidet sich das Kalium-Natrium-Salz ab, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.



0.1289 g Sbst.: 0.0507 g  $\text{KNaSO}_4$ . — 0.1813 g Sbst.: 0.2790 g  $\text{CO}_2$ , 0.0483 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{O}_6 \text{N}_2 \text{SNaK}$ . Ber. C 42.42, H 2.5, NaK 15.66.  
Gef. » 41.90, » 2.9, » 15.43.

Saures Kaliumsalz der Sulfosäure. Bei ausschliesslicher Verwendung von Aetzkali konnte auf demselben Wege das neutrale Kaliumsalz dargestellt werden. Dasselbe ist sehr leicht löslich, weshalb keine Abscheidung nach der Combination erfolgt. Man muss deshalb durch Einleiten von Kohlensäure das nicht in Reaction getretene phenolazobenzolsulfosaure Kalium ausfällen und das Filtrat mit verdünnter Essigsäure versetzen, wodurch das saure Kaliumsalz zur Abscheidung gelangt.

0.1391 g Sbst.: 0.0317 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{14} \text{H}_{11} \text{O}_6 \text{N}_2 \text{SK}$ . Ber. K 10.42. Gef. K 10.20.

Hieraus konnte durch Natriumhydroxyd das schwer lösliche gemischte Salz erhalten werden. Das Natriumammoniumsalz liefert mit Chlorbaryum das Baryumsalz.

0.1120 g Sbst.: 0.0549 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{O}_6 \text{N}_2 \text{SBa}$ . Ber. Ba 29.08. Gef. Ba 28.76.

## Nitroverbindung.

Durch Behandlung mit Salpeter-Schwefel-Säure konnte kein einheitlicher Körper isolirt werden. Dagegen wurde wieder durch Behandlung von *p*-Nitrobenzolazophenol mit Chloressigsäure ein Nitroderivat gewonnen.

Die Ausbeute ist jedoch trotz Verwendung eines grossen Ueberschusses von Chloressigsäure eine geringe. Die Säure krystallisirt in rothen, glänzenden Nadeln. Schmp. 205°.

0.1366 g Sbst.: 0.2769 g  $\text{CO}_2$ , 0.051 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1621 g Sbst.: 0.3295 g  $\text{CO}_2$ , 0.0594 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2300 g Sbst.: 29.2 ccm N (20°, 744 mm).

$\text{C}_{14} \text{H}_{11} \text{O}_6 \text{N}_3$ . Ber. C 55.81, H 3.54, N 13.95.  
Gef. » 55.45, 55.31, » 4.15, 4.07, » 14.21.

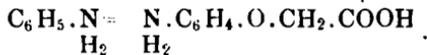
Das mittels Natriumalkoholat gewonnene Natriumsalz scheidet sich in veilchenblauen Kryställchen ab.

0.1938 g Sbst.: 0.0442 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3\text{Na}$ . Ber. Na 7.12. Gef. Na 7.38.

#### Reduction der Verbindung.

Es war anzunehmen, dass reducirende Agentien den Azofarbstoff in Anilin und *p*-Amidophenoxylessigsäure spalten würden.



#### a) Reduction der Säure.

Zur Lösung der Säure in 80-proc. Alkohol wurde in der Hitze bis zur Entfärbung Zinnchlorür (in concentrirter Salzsäure gelöst) hinzugefügt. Aus der blautichig gefärbten Flüssigkeit lässt sich durch Aether nichts Wesentliches extrahiren. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff wird das Filtrat eingengt und mit Soda genau neutralisirt. Es fällt ein farbloser Körper aus, der zur Reinigung in Soda gelöst und mit Essigsäure abgeschieden wird. Schmp. 225°.

Die Analyse der Substanz zeigt nicht die erwartete Zusammensetzung der Amidophenoxylessigsäure  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ , sondern die eines Körpers von der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ .

Es haben sich somit 2 Mol. Wasserstoff addirt.

0.1225 g Sbst.: 12 ccm N (31°, 757 mm). — 0.1134 g Sbst.: 0.2721 g  $\text{CO}_2$ , 0.0612 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 57.49, H 5.39, N 8.38.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ . » » 65.11, » 5.42, » 10.85.

Gef. » 65.44, » 6.00, » 10.53.

Der erhaltene Körper war also vermuthlich Phenylhydrazinphenoxylessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , oder es konnte unter gleichzeitiger Umlagerung ein Semidin von der Zusammensetzung  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  entstanden sein. Die Eigenschaften des Reductionsproductes sprechen für letztere Annahme. Dasselbe fungirt als Base und Säure. Das Baryumsalz ist leicht, das Bleisalz und das Silbersalz sind schwer löslich. Letzteres zersetzt sich unter Bildung eines Silberspiegels.

#### b) Reduction des Natriumsalzes.

Dieselbe liefert überraschender Weise ein völlig anderes Resultat bei sonst gleichen Bedingungen. Schon nach längerem Stehen schied sich aus der wässrigen Lösung ein farbloser, krystallisirter Körper ab, der sich an der Luft blaugrün färbte. Aus sehr verdünnter, heisser Salzsäure krystallisirt er in farblosen Nadeln vom Schmp. 239°.

0.1303 g Sbst.: 13.02 ccm N (23°, 753 mm). — 0.1332 g Sbst.: 0.3189 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.11, H 5.42, N 10.85.

Gef. » 65.30, » 5.56, » 11.34.

Dieser Körper schmilzt 14° höher, als die vorhin beschriebene Verbindung, besitzt keine basischen Eigenschaften und repräsentirt höchst wahrscheinlich die Hydrazoverbindung. Von dem als Semidin angesprochenen Isomeren unterscheidet er sich noch in folgenden Punkten: Silbernitrat giebt mit dem Ammoniumsals keinen Niederschlag. Dagegen sind schwer lösliche Kupfer- und Zink-Salze zu erhalten. Das Baryumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in fischschuppenähnlichen Blättchen.

0.1149 g Sbst.: 0.0402 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Ba. Ber. Ba 21.04. Gef. Ba 20.54.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden noch einige Homologe dargestellt. Das *p*-Kresolazobenzol liefert, mit Chloressigsäure behandelt, Carboxymethyloxytoluolazobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>).O.CH<sub>2</sub>.COOH. Schmp. 123°. Ausbeute gering.

0.2251 g Sbst.: 22 ccm N (24°, 732 mm). — 0.1600 g Sbst.: 0.388 CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.66, H 5.19, N 10.40.

Gef. » 66.13, » 5.80, » 10.54.

Das *p*-Toluolazophenol giebt bei der Combination in guter Ausbeute das Carboxymethyloxybenzolazo-*p*-Toluol vom Schmp. 200°.

0.2372 g Sbst.: 21.8 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1450 g Sbst.: 0.3514 g CO<sub>2</sub>, 0.0698 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.66, H 5.19, N 10.40.

Gef. » 66.10, » 5.34, » 10.50.

Natrium- und Baryum-Salz wurden analysirt.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Na. Ber. Na 7.88. Gef. Na 7.60.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Ba. Ber. Ba 20.29. Gef. Ba 20.19.

Von *p*-Amidobenzoëssäure ausgehend, gelangt man schliesslich zu einer zweibasischen Säure von der Formel HOOC.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.CH<sub>2</sub>.COOH. Schmp. 285°.

Das Natriumsalz ist leicht in Wasser löslich.

0.1156 g Sbst.: 9.5 ccm N (18°, 744 mm). — 0.1844 g Sbst.: 0.4078 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.00, H 4.00, N 9.33.

Gef. » 60.31, » 4.43, » 9.28.

Das Bi-carboxymethyloxybenzol-tetrazodiphenyl von der Constitution

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.CH<sub>2</sub>.COOH

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.CH<sub>2</sub>.COOH

konnte vom Benzidin ausgehend erhalten werden.

0.1416 g Natriumsalz: 0.0360 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4\text{Na}_2$ . Ber. Na 8.30. Gef. Na 8.20.

Die freie Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in braunen Nadeln vom Schmp. 255°.

0.1792 g Sbst.: 17.25 ccm N (27°, 752 mm). — 0.2120 g Sbst.: 0.5084 g  $\text{CO}_2$ , 0.0937 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$ . Ber. C 65.88, H 4.32, N 10.90.

Gef. » 65.40, » 4.91, » 10.50.

### 591. O. Kühling: Ueber die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpeter-Säure.

(Eingeg. am 25. Nov. 1901; vorgetr. in der Sitzung am 14. Octbr. vom Verf.)

Nach Ostwald bildet der aus der elektrischen Leitfähigkeit bestimmte Dissociationscoefficient ein Maass der chemischen Verwandtschaft der Elektrolyte, bei Säuren und Basen also direct ein Maass für die Stärke derselben<sup>1)</sup>.

Lellmann<sup>2)</sup> hat die relative Stärke einer Reihe von Säuren und Basen nach einem anderen, auf chemischen Grundlagen basirenden Verfahren untersucht und ist dabei zu Resultaten gekommen, welche mit den Ostwald'schen nicht übereinstimmen und ihn zu der Behauptung veranlassten, »dass die chemische Wirkungsintensität dem Dissociationsgrade nicht proportional ist«.

In meiner ersten Mittheilung über die Einwirkung von Kohlensäure auf unter concentrirten Salzlösungen<sup>3)</sup> suspendirte Metalloxyde habe ich unter dem Einfluss der Ostwald'schen Theorie mit Rücksicht auf die bei den verschiedensten Concentrationen festgestellte und, auf äquivalente Mengen bezogen, stets fast gleich gefundene Leitfähigkeit der Salz- und Salpeter-Säure, angenommen, dass diese beiden Säuren annähernd gleich stark seien. Diese Annahme lässt sich aber doch mit den an einigen weiteren Beispielen durchgeführten und hierbei bestätigt gefundenen experimentellen Resultaten meiner Untersuchungen so wenig vereinigen, dass ich nicht umhin kann, sie aufzugeben. Die Thatsache, dass unter den Bedingungen der Reaction, d. h. bei der Einwirkung von Kohlensäure auf unter concentrirter Kochsalz-

<sup>1)</sup> Vergl. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie 3. Aufl. S. 524, Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 170.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2101 [1889]; Ann. d. Chem. 260, 269; 263, 286; 270, 204, 208; 274 121, 141, 156.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2849 [1901].