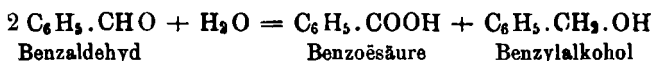


Ausser den Salzen der Alkalien sind sämmtliche Metallsalze des Tetracarbonimids in Wasser unlöslich. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällt Silbernitrat einer weissen, voluminösen Niederschlag, der sich beim Kochen zusammenballt, ohne reducirt zu werden, und in Ammoniak unlöslich ist. Das Bleisalz fällt in mikroskopisch kleinen Nadeln aus. Das Kupfersalz scheidet sich in grünen Flocken ab, welche ebenfalls mikrokristallinisch sind. Das Calciumsalz ist weiss, voluminös und anscheinend amorph.

611. Joh. Maier. Ueber eine neue Bildungsweise der Azobenzoëssäuren.

(Eingegangen am 9. December 1901.)

Bekanntlich reagiren Aldehyde unter dem Einfluss von alkoholischen (Cannizzaro) oder wässrigen Alkalien (R. Meyer) derart, dass ein Mol. Aldehyd zu der entsprechenden Säure oxydirt wird, während ein zweites Mol. gleichzeitig Reduction zu dem entsprechenden Alkohol erleidet, z. B.



Ebenso giebt *o*-Nitrobenzaldehyd in gleicher Reaction Nitrobenzoëssäure und Nitrobenzylalkohol¹⁾. Es wurde nun gefunden, dass bei Verwendung sehr starker Natronlauge (40° B.) die Reaction nicht in dieser Phase stehen bleibt, sondern dass Nitrobenzoëssäure und Nitrobenzylalkohol auf einander einwirken unter Bildung von Azobenzoëssäure.

Diese Reaction, die äusserst heftig verläuft, ist nun bei allen drei Nitrobenzaldehyden dieselbe, in jedem Falle wurde ausser der Nitrobenzoëssäure die Azobenzoëssäure erhalten. Die nächst liegende Annahme wäre nun wohl, dass die Bildung der Azobenzoëssäure bedingt sei durch eine Selbstoxydation des zuerst gebildeten Nitrobenzylalkohols im Sinne der Gleichung



Diese Annahme trifft aber nicht zu, wie ein Versuch mit *p*-Nitrobenzoëssäure ergab, welche, mit Benzylalkohol gemischt, mit concentrirter Natronlauge Azobenzoëssäure neben Benzoëssäure liefert. Hier hat unzweifelhaft die Nitrogruppe der Nitrobenzoëssäure den Benzyl-

¹⁾ Friedländer und Henriques, Diese Berichte 14, 2801 [1881].

Weiter ergab die Analyse die Identität mit der von Griess¹⁾ dargestellten *o*-Azobenzoësäure:

0.8574 g Sbst. (im Xylolbad getrocknet): 32.1 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.5.

Aus dem Filtrat schieden sich dunkelgefärbte, intensiv süß schmeckende Krystalle aus, die, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 147° der *o*-Nitrobenzoësäure zeigten.

m-Azobenzoësäure, $HO_2C.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO_2H$.

20 g *m*-Nitrobenzaldehyd, und 40 g Natronlauge von 40° B. wurden zusammengegossen; es trat zunächst keine besondere Wärmentwicklung ein, dagegen zeigten sich dieselben Erscheinungen wie bei der *o*-Verbindung, als schwach angewärmt wurde. Die Reaction ist ebenfalls sehr heftig; das rothgelbe Reactionsproduct wird in Wasser gelöst und nun angesäuert. Es fällt ein sehr voluminöser, weisslicher Niederschlag aus, der filtrirt und ausgewaschen wurde. Da wir keine Lösungsmittel für die *m*-Azobenzoësäure kennen, so wurde die rohe *m*-Azobenzoësäure mehrfach in Alkali gelöst und ausgefällt. Man erhält die *m*-Säure schliesslich fast weiss. Sie zeigt die Eigenschaften der auf anderem Wege²⁾ schon erhaltenen Azoverbindung.

0.2870 g Sbst. (im Xylolbad getrocknet): 25.2 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.25³⁾

p-Azobenzoësäure, $HO_2C.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO_2H$.

50 g *p*-Nitrobenzaldehyd und 100 g Natronlauge werden gemischt. Das Gemisch zeigt dieselben Erscheinungen wie sie bei der *o*-Verbindung beschrieben sind. Die *p*-Azobenzoësäure ist von der gleichzeitig entstandenen *p*-Nitrobenzoësäure schwieriger zu trennen; sie wurde durch Auskochen mit Alkohol, wiederholtes Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säuren gereinigt. Man erhält schliesslich ein blassgelbes Pulver, das nach Eigenschaften und Analyse sich als die Azoverbindung⁴⁾ erwies.

0.1934 g Sbst. (im Xylolbad getrocknet): 16.8 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.15.

Die Arbeit soll fortgesetzt werden.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium von Prof. Dr. R. Meyer.

¹⁾ Diese Berichte 10. 1869 [1877].

²⁾ Strecker, Ann. d. Chem. 129, 134 [1864].

³⁾ Die etwas niedrigen Analysenwerthe haben ihren Grund darin, dass die *m*- und *p*-Verbindung hartnäckig etwas Alkali zurückhalten.

⁴⁾ Beilstein und Reichenbach, Ann. d. Chem. 132, 144 [1864].