

259. E. Wedekind: Notizen über die Azosantonsäuren.

[Studien in der Santoninreihe; 4. Mittheilung].

(Eingegangen am 22. April 1903.)

Das in der vorstehenden Abhandlung von E. Wedekind und O. Schmidt bereits erwähnte Verhalten des Santonsäuredisazobenzols gegen Reductionsmittel, sowie der Santonsäure gegen *o*-Ditylyltetrazoniumchlorid sei durch die nachstehenden, schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtungen vervollständigt.

Reduction der Disbenzolazosantonsäure, $C_{27}H_{28}O_4N_4$.

25 g der Azosantonsäure werden in Alkohol gelöst und $1\frac{1}{2}$ Stunden mit einer Lösung von 40.2 g Zinnchlorür in 46 g concentrirter Salzsäure gekocht, wobei die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine tiefrothe Färbung annimmt. Wenn Letztere nicht mehr dunkler wird, filtrirt man und giesst das Ganze in die zehnfache Menge Wasser. Es scheidet sich ein leuchtend rother Niederschlag ab, der, ohne zu waschen, getrocknet und direct aus Chloroform-Ligroin umgelöst wird. Nach wiederholter Reinigung erhält man etwa 8 g eines rothen, sehr hoch schmelzenden Farbstoffes; derselbe ist in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform löslich, dagegen in Ligroin und Aether unlöslich. Der Körper enthält Zinn und Chlor, verhält sich aber andererseits noch wie eine Säure, denn er löst sich in warmen, fixen und kohlensauen Alkalien, sowie in Ammoniak mit violet-rother Farbe auf.

Die ausgeführten Verbrennungen führten zu folgenden Zahlen:

Gef. C 45.98, 45.19, H 4.4, 4.56, N 6.2, 6.4.

Für ein Zinndoppelsalz von der empirischen Formel $C_{42}H_{52}O_8N_6SnCl_6$ berechnen sich die Zahlen C 45.94, H 4.74 und N 7.65.

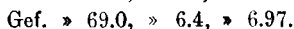
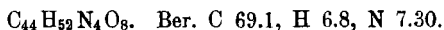
Mit der Annahme, dass dem Salz eine Aminoazoverbindung von der Formel $C_{15}H_{18}O_4(NH_2)(N:N.C_6H_5)$ zu Grunde liegt, liesse sich dieses Resultat vereinigen. Durch weitere Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure wird der rothe Körper entfärbt, woraus zu schliessen ist, dass nunmehr auch die zweite Azogruppe aufgespalten wird.

Das Zinndoppelsalz löst sich in Wasser, auch in siedendem, nur wenig, Wolle, Seide und Jute entziehen diesen Suspensionen den Farbstoff aber sehr begierig; auch tannirte Baumwolle wird leicht in violet-rothen Tönen angefärbt.

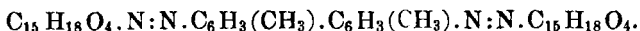
Wässrige Lösungen des Salzes werden durch Platin- und Goldchlorid gefällt.

Einwirkung von *o*-Ditolyltetrazoniumchlorid auf Santonsäure.

Diese Umsetzung wurde zuerst mit molekularen Mengen der reagirenden Stoffe ausgeführt in der Erwartung, dass dieselbe analog der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid verlaufe, wo zwei Azogruppen in eine Santonsäuremolekel eintreten; demgemäss wurde eine aus 8.1 g *o*-Tolidin, 20 g concentrirter Salzsäure und 5.3 g Natriumnitrit bereitete Tetrazolösung vorsichtig mit eiskalter 10-procentiger Natronlauge neutralisirt und langsam in eine gut gekühlte Lösung von 10 g Santonsäure in 15 g 10-procentiger Natronlauge eingetragen. Das dunkel gefärbte Gemisch bleibt einige Zeit stehen; beim Ansäuern fällt ein gelbes, amorphes Pulver aus, das sich nur durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol und Wasser reinigen liess. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Azokörpers liegt zwischen 164—166°. Die Analyse zeigte, dass sich zwei Molekeln Santonsäure an der Reaction betheilt haben:



Dem Azokörper muss demgemäss folgende Formel beigelegt werden:



An welcher Stelle der Santonsäuremolekel die Verkettung eingetreten ist, lässt sich nicht eher entscheiden, als bis die Constitution des Santonsäuredisazobenzols feststeht. Der relativ niedrige Schmelzpunkt und die geringe Beständigkeit des Kuppelungsproductes von *o*-Ditolyltetrazoniumchlorid mit Santonsäure, sowie die Thatsache, dass Letztere im Gegensatz zum Desmotroposantonin und zu den santonigen Säuren eine rein hydroaromatische Verbindung ist, lassen Ersteres als einen fettaromatischen¹⁾ Disazofarbstoff erscheinen.

Die *o,o*-Ditolyldisazodisantonsäure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, dagegen schwer löslich in Benzol, Ligroin und Aether; durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure tritt keine Rothfärbung ein.

Endlich sei erwähnt, dass alle Versuche, die gewöhnliche Santoninsäure in alkalischer Lösung mit Diazoniumsalzen in Reaction zu bringen, resultatlos waren: das rohe Einwirkungsproduct liess zwar meistens qualitativ einen Stickstoffgehalt erkennen, derselbe ver-

¹⁾ Den ersten Vertreter fettaromatischer Disazofarbstoffe habe ich aus Tetrazodiphenyl und Acetessigester dargestellt (vergl. Ann. d. Chem. **295**, 324 [1897]; ihm folgten die von C. Bülow dargestellten Tetrazocombinationen aus *o*-Diaminodiphensäure bezw. *p*-Phenylendiamin und Acetessigester (diese Berichte **31**, 2579 [1898] und **33**, 187 [1900]). Auch die oben erwähnte Aminoazoverbindung ist ein fettaromatischer Azofarbstoff.

schwand aber beim Umkrystallisiren, und das gereinigte Product zeigte alle Eigenschaften des reinen Santonins. Dieses total verschiedene Verhalten der beiden isomeren Säuren — der Santoninsäure und der Santonsäure¹⁾ — gegen Diazoniumchloride muss in der Structur derselben begründet sein, kommt aber in den bisher aufgestellten Constitutionsformeln nicht genügend zum Ausdruck. Auf diesen Punkt gedenke ich auf Grund einiger anderer Beobachtungen demnächst zurückzukommen.

260. R. F. Weinland und G. Barttlingek:

Ueber Verbindungen von Selenaten mit Jodaten, Phosphaten und Arsenaten.

[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 24. April 1903.)

Verbindungen von Jodaten mit Säuren, bezw. deren Salzen, der 6. Gruppe der Elemente, kennt man bis jetzt von der Schwefelsäure, der Tellursäure, der Chromsäure, der Molybdänsäure und der Wolframsäure. Diejenigen der Tellursäure waren von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit H. Prause²⁾ dargestellt worden. Die beobachteten Formen waren:

1. $J_2O_5, 2TeO_3, R_2O, nH_2O,$
2. $J_2O_5, TeO_3, K_2O, 3H_2O.$

Während die erstere mit dem Verhältniss von Jodsäure (JO_3H) zur Tellursäure wie 1 zu 1 bei sämtlichen anderen Säuren auch vorkommt, war die zweite bei keiner anderen Säure gefunden worden.

Es war bis jetzt nicht untersucht worden, welche Verbindungen die Jodate mit den Selenaten zu bilden vermögen.

Wir erhielten die beiden folgenden Formen:

1. $J_2O_5, 2SeO_3, 2R_2O, H_2O,$
2. $3J_2O_5, 2SeO_3, 2R_2O, 5H_2O.$

Die erste entspricht vollständig dem von Marignac³⁾ und Blomstrand³⁾ dargestellten Sulfatjodat $J_2O_5, 2SO_3, 2K_2O, H_2O.$

¹⁾ Santonsaures Alkali reagirt [auch mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid unter Bildung eines gelben Körpers vom Schmp. 138—140°; derselbe scheint nur eine Azogruppe zu enthalten.

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 28, 45 [1901]; siehe dort auch die Literatur über die Verbindungen der Jodate mit den anderen Säuren.

³⁾ Gmelin-Kraut, 2, 1, 67.