

219. Ferd. Henrich und K. Dorschky:
 Ueber Derivate des Amido orsellinsäure-äthylesters; ein Beitrag
 zur Bildung der Lakmusfarbstoffe.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. März 1904.)

Wie früher mitgetheilt wurde ¹⁾, bildet sich bei der Oxydation von β -Amidoorcin in alkalischer Lösung ein Gemisch von Farbstoffen, von denen die in Alkohol unlöslichen viel Aehnlichkeit haben mit dem in Alkohol unlöslichen des natürlichen Lakmusfarbstoffes ²⁾. Alle Reactionen und Derivate des Letzteren lassen sich mit dem künstlichen Producte in völlig gleicher Weise erhalten. Dennoch konnte bisher noch nicht einwandfrei nachgewiesen werden, dass der durch die Pflanze und der auf künstlichem Wege erhaltene Körper in ihrer chemischen Zusammensetzung identisch sind.

Da für den in Alkohol unlöslichen Farbstoff ein Krystallisationsmittel bisher nicht gefunden werden konnte, so suchte der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Meyer die Verbindung durch öfteres Lösen in Alkali und Wiederausfällen mit Säuren zu reinigen. Allein die so erhaltenen Producte waren trotz des ausgiebigsten Auswaschens, ja selbst durch wochenlange Dialyse nicht aschenfrei zu bekommen. Dann lösten wir das in Alkohol Unlösliche, auf seinen schwach basischen Eigenschaften fussend, in alkoholischer Salzsäure und schieden den Farbstoff durch Kochen mit Wasser wieder ab. Jetzt war aber Chlor in das Molekül eingetreten und dadurch eine Identifizierung unmöglich geworden.

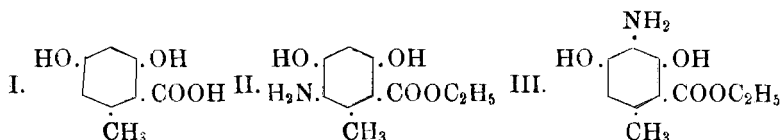
Nun entsteht der natürliche Lakmusfarbstoff aus Estern der Orsellinsäure. Es war deshalb möglich, dass sich das Naturproduct von dem künstlichen durch den Mehrgehalt einer Carboxylgruppe unterscheidet. Darum unterwarf ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dorschky die dem β -Amidoorcin entsprechende Amidoorsellinsäure der Oxydation in alkalischer Lösung. Um aber zu verhindern, dass die Carboxylgruppe beim Oxydationsprocesse abgespalten werde, schützten wir sie durch Esterificirung und wählten den Amidoorsellinsäureäthylester als Ausgangsmaterial.

Lässt man auf 1 Mol. Orsellinsäureäthylester 1 Mol. Diazoniumchlorid in der üblichen Weise einwirken, so erhält man einen Azokörper, der bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in das Chlorhydrat eines Amidoorsellinsäureesters übergeht. Nachdem in der vorhergehenden Abhandlung die Constitution der Orsellinsäure im

¹⁾ Diese Berichte 30, 1109 [1897]; Wiener Monatshefte 19, 494 [1898].

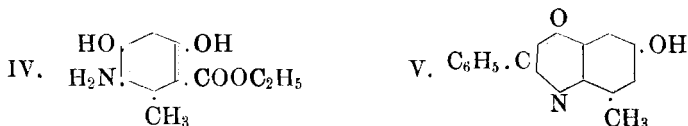
²⁾ Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 1, 595, 599.

Sinne der Formel I festgestellt ist, bleiben für obigen Amidoorsellinsäureester die beiden Möglichkeiten II und III:



Eine Auswahl kann hier beim Ersatz der Carboxäthylgruppe durch Wasserstoff getroffen werden. Es muss dann entweder β - oder α -Amidoorcin entstehen, deren Constitution durch die Arbeiten des Einen von uns ¹⁾ festgestellt ist.

Als der oben erhaltene salzsaure Amidoorsellinsäureester 5 Stdn. lang mit concentrirter Salzsäure auf 160° erhitzt wurde, öffnete sich das Rohr unter Druck, und es konnte Chloräthyl deutlich an der grün gesäumten, hell leuchtenden Flamme erkannt werden. In der Salzsäure aber war ein Körper suspendirt, der sich in allen Eigenschaften als β -Amidoorcinchlorhydrat erwies. Somit kommt dem Amidoorsellinsäureester aus Benzolazoorsellinsäureester die Formel IV



zu. Die Verbindung liess sich durch das Benzoylderivat gut charakterisiren. Als die letztere Verbindung destillirt wurde, entstand in geringer Menge ein Product, das bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge eine fluorescirende Lösung gab. Dies deutete darauf hin, dass sich ein α -Condensationsproduct mit einem μ -phenyl-substituirten Oxazolkern gebildet hatte, welches seinem Schmelzpunkte nach μ -Phenyl-*p*-oxy-toloxazol (Formel V) war ²⁾.

Eine verdünnte gut gekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. des obigen salzsauren Amidoorsellinsäureesters in 2 Mol.-Gew. Natronlauge oxydirte sich rasch an der Luft und lieferte einen in Alkohol völlig löslichen, schön fluorescirenden Farbstoff, der sehr viel Aehnlichkeit mit den Weselski'schen Farbstoffen zeigt, welche Nietzki und Maekler ³⁾ als Phenoxazinderivate erkannten. Da das Material sehr kostbar ist, konnte die Constitution der Verbindung bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden; doch geht man kaum fehl, wenn man annimmt, dass auch das Oxydationsproduct des Amidoorsellinsäureesters ein Phenoxazinderivat ist.

¹⁾ Diese Berichte 36, 885 [1903]; vergl. auch *ibid.* 888.

²⁾ Monatshefte 19. ³⁾ Diese Berichte 22, 3020 [1889]; 23, 718 [1890].

Wendet man bei der Oxydation mehr als 2 Mol.-Gew. Aetznatron an und kühlt nicht, so wird die Carboxylgruppe abgespalten, und man erhält keine fluorescirenden, sondern Farbstoffe, welche den Oxydationsproducten des Amidoorcins gleichen.

Wie leicht übrigens die Carboxylgruppe in der freien Amidoorsellinsäure abgespalten wird, das ergibt sich daraus, dass bei der Reduction der Benzolazoorcellinsäure Amidoorsellinsäure bisher nicht erhalten werden konnte, obgleich die vom Zinn befreite Lauge im Vacuum eingedampft wurde. Stets resultirte β -Amidoorcin. Beständiger ist das Reductionsproduct der Benzolazoparaorsellinsäure, das wirklich aus salzsaurer Amidoparaorsellinsäure besteht.

Die Thatsache, dass Amidoorsellinsäureester bei der Oxydation in alkalischer Lösung fluorescirende, alkohollösliche Farbstoffe liefert, die freie Amidoorsellinsäure aber nicht, erscheint mir für die Bildung der Lakmusfarbstoffe überhaupt von Bedeutung. Bekanntlich enthält der natürliche Lakmus neben dem als Reagens so oft benutzten alkoholunlöslichen, nicht fluorescirenden auch noch alkohollösliche, fluorescirende Farbstoffe, über deren Entstehung man noch im Unklaren ist.

Erinnert man sich nun, dass das Erythrin ja ebenfalls ein Ester der Orsellinsäure ist, und nimmt man an, dass ein Theil desselben bei der bekannten Oxydation in alkalischer Lösung der Verseifung ganz oder theilweise entgeht, so ist es wahrscheinlich, dass sich aus den Erythritestern der Orsellinsäure in ähnlicher Weise fluorescirende Farbstoffe bilden, wie aus ihrem Aethylester. Es soll darum versucht werden, Erythrin und Pikroerythrin über ihre Azoverbindung in Amidoerythrin und Amidopikroerythrin zu verwandeln. Möglicherweise geht eines von diesen bei der Oxydation in alkalischer Lösung in das fluorescirende Princip des Lakmusfarbstoffes über. Hand in Hand mit diesen Untersuchungen gehen die der natürlichen Lakmusfarbstoffe. Hierüber wird später berichtet.

Einwirkung von 1 Mol. Diazobenzol auf 1 Mol. Orsellinsäureester.

In einer gut gekühlten, wässrigen Natronlauge, die 1.6 g Aetznatron auf 30 ccm Wasser enthielt, wurden 2 g Orsellinsäureäthylester aufgelöst. Hierzu liessen wir langsam eine 5-procentige Diazoniumchloridlösung, die aus 0.93 g Anilin bereitet war, zufließen. Schon auf Zusatz der ersten Tropfen Diazolösung trat eine intensive Dunkelrothfärbung ein, und nach einiger Zeit schieden sich rothe, klumpige Massen aus, die sich aber bald wieder auflösten. Wir liessen die Reactionsflüssigkeit noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und schieden dann den Azokörper durch Einleiten von Kohlensäure aus, die sich aber bald wieder auflösten. Wir liessen die Reactionsflüssig-

keit noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und schieden dann den Azokörper durch Einleiten von Kohlensäure aus. Der gelbrothe Niederschlag wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Nach dreimaligem Krystallisiren zeigte er den constanten Schmelzpunkt von 142° . Die Analyse stimmte auf Benzolazoorsellinsäureester.

0.1820 g Sbst.: 0.4275 g CO_2 , 0.0844 g H_2O . — 0.1811 g Sbst.: 15.7 ccm N (26° , 737 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 64.00, H 5.30, N 9.30.
Gef. » 64.06, » 5.20, » 9.36.

Der Benzolazoorsellinsäureester ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Aceton. Alkohol, Eisessig und Ligroin lösen in der Kälte schwer, in der Wärme leichter. Am besten krystallisirt man die Verbindung aus Alkohol, wobei man grosse Büschel prismatischer Nadeln erhält, die dunkelorange gelbe Farbe und stahlblauen Oberflächenglanz besitzen. Natronlauge löst die Verbindung mit purpurother Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rother Farbe, die auf Zusatz von Bichromat braun wird.

Reduction des Benzolazo-orsellinsäureesters mit Zinnchlorür und Salzsäure.

3 g fein gepulverter Azokörper wurden mit Alkohol befeuchtet und successive in eine Lösung von 6 g Zinnchlorür in 15 ccm concentrirter Salzsäure eingetragen. Als Entfärbung eingetreten war, wurde die Reactionsflüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ziemlich stark eingeengt. Am anderen Tage war die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt und wieder in Wasser gelöst wurde, um ihn in üblicher Weise vom Zinn zu befreien. Beim Eindampfen der entzinneten, wässrigen Lösung schied sich das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat einer Base ab, das aus verdünnter Salzsäure (1:3) mehrmals umkrystallisirt wurde. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1714 g Sbst.: 0.3046 g CO_2 , 0.0870 g H_2O . — 0.0964 g Sbst.: 0.0549 g AgCl. — 0.1352 g Sbst.: 7.2 ccm N (19° , 731 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N.HCl}$. Ber. C 48.46, H 5.71, N 5.67, Cl 14.32.
Gef. » 48.47, » 5.40, » 5.89, » 14.08.

Der salzsaure Amidoorsellinsäureester bildet farblose, lange Nadeln, die sich beim längeren Liegen an der Luft dunkel färben. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zersetzt er sich bei 236° unter Dunkelfärbung.

Mit einer mässigen verdünnten, wässrigen Lösung des Chlorhydrats wurden folgende Reactionen angestellt:

1. Setzt man Natriumnitritlösung zur nicht angesäuerten Lösung, so entsteht nach einiger Zeit eine röthliche Färbung. Wird die Nitritlösung aber zu einer angesäuerten Lösung des Chlorhydrats gegeben, so entsteht sofort eine intensiv goldgelbe Flüssigkeit.

2. Eisenchloridlösung, zur nicht angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes gesetzt, erzeugt eine braune Färbung. — Die angesäuerte Lösung wird hellgelb gefärbt.

3. Chlorkalklösung färbt die Flüssigkeit prächtig granatroth.

4. Auf Zusatz von Soda zur Lösung des Chlorhydrats fällt ein weisser Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen mit gelbrother Farbe löst, beim Abkühlen aber wieder entsteht. — Natronlauge scheidet zuerst ebenfalls den weissen Niederschlag ab, löst ihn aber im Ueberschuss wieder auf. Diese Flüssigkeit absorhirt sehr stark Sauerstoff aus der Luft und färbt sich zuerst gelbroth, dann dunkler und fluorescirt. Von dem hierbei entstehenden Oxydationsproducte wird später die Rede sein.

Spaltung des Amido-orsellinsäureesters mit concentrirter Salzsäure.

0.5 g Ester wurden mit 5 ccm concentrirter Salzsäure 5 Stdn. lang im Rohr auf 160° erhitzt. Allmählich schieden sich aus der Lösung dunkle Krystalle ab. Nach dem Erkalten öffnete sich das Rohr unter Druck, und man konnte unter den ansströmenden Gasen deutlich Chloräthyl an der leuchtenden, grün gesäumten Flamme erkennen. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisiren die charakteristischen Formen des salzsauren β -Amidooreins und gaben alle charakteristischen Reactionen desselben, auch war das Triacetylderivat aus diesem Chlorhydrat durchaus identisch mit dem aus dem Chlorhydrat des β -Amidooreins erhaltenen.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amido-orsellinsäureester.

1. Nach Schotten-Baumann. 0.6 g salzsaurer Amidoorsellinsäureester wurden in Wasser gelöst, mit 1.1 g Benzoylchlorid versetzt und successive unter heftigem Schütteln mit 10-proc. Natronlauge versetzt. Allmählich schied sich eine gelblich weisse, klumpige Masse ab. Als die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirte, wurde das Reactionproduct abgesaugt, mit Soda zerrieben, gewaschen und getrocknet. Es liess sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und zeigte in reinem Zustande den Schmp. 222.5°. Die Analyse stimmte auf ein Tribenzoylderivat.

0.1294 g Sbst.: 0.3372 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1552 g Sbst.: 3.95 ccm N (21°, 743 mm).

C₃₁H₂₅O₇N. Ber. C 71.13, H 4.78, N 2.68.
Gef. » 71.07, » 4.69, » 2.84.

Der Tribenzoyl-amidoorsellinsäureester bildet feine Nadelchen, die in der Kälte nur in Aceton ziemlich leicht löslich sind. Benzol, Eisessig und Aceton lösen in der Wärme leicht auf, Chloroform und verdünnter Alkohol ziemlich leicht, Ligroin sehr schwer.

2. Benzoylchlorid in der Hitze. Um ein Orthocondensationsproduct herzustellen, wurde 1 Theil salzsaurer Amidoorsellinsäureester mit der 5-fachen Menge Benzoylchlorid erst 2 Stdn. lang unter Rückfluss erhitzt und dann die Reactionsflüssigkeit der Destillation unterworfen. Nachdem das Benzoylchlorid und die Benzoësäure abdestillirt waren, wurde der Rest noch einige Minuten unter Rückfluss gekocht, um die Orthocondensation vollständig zu machen, und dann destillirt. Nach Benzoësäure ging ein Oel über, das bald erstarrte. Es wurde auf Thon gestrichen und liess sich, nachdem es so von anhaftendem Oel befreit war, aus Benzol umkrystallisiren. Die weissen Krystalle schmolzen nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 243—245° (uncorr.), nachdem schon vorher Sinterung eingetreten war. Die Ausbeute an dem Körper war so gering, dass mit Rücksicht auf das kostbare Ausgangsmaterial von einer Analyse Abstand genommen wurde. Dass aber ein Orthocondensationsproduct vorlag, beweist die Fluorescenz, welche auftritt, wenn man den reinen Körper mit alkoholischem Kali verseift¹⁾. Dem Schmelzpunkte nach dürfte die Verbindung mit dem μ -Phenyl-*p*-oxy-toluoxyzol identisch sein.

Oxydation des Amido-orsellinsäureesters.

9 g salzsaurer Amidoorsellinsäureester, in 180 ccm Wasser gelöst, wurden mit schwimmendem Eis und auch von aussen gut gekühlt und mit einer Lösung von 5.5 g festem Kali in wenig Wasser versetzt²⁾. Diese alkalische Lösung oxydirt sich sehr energisch unter dem Einflusse der Luft und beginnt bald, rosa zu fluoresciren. Die Flüssigkeit wurde weiter dem Einflusse des Luftsauerstoffs überlassen und das verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. In dem Maasse, wie die Oxydation fortschreitet, wird die Lösung mehr und mehr roth, und nach beendeter Oxydation sieht sie im durchfallenden Lichte aus wie eine Fuchsinlösung. Beim Verdünnen tritt eine äusserst lebhafte Fluorescenz auf, während die Flüssigkeit rosa durchsichtig ist. Nach 48-stündigem Stehen bestand die Reactionsmasse aus einer Flüssigkeit, in der ein fester Körper in nicht sehr reichlicher Menge suspendirt war. Die ganze Reactionsmasse wurde nun angesäuert, wobei ein rostbrauner Niederschlag entstand, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen

¹⁾ Vergl. Monatsh. 19, 490.

²⁾ Leitet man Kohlensäure in diese alkalische Lösung ein, so scheidet sich das freie Amidophenol in Kryställchen ab.

und dann getrocknet wurde. Dieses röthliche Pulver (ca. 3.5 g) lieferte durch Krystallisation aus Essigester meist orange gefärbte Nadeln mit intensivem blauem Schimmer, zuweilen auch grünliche Blättchen. Ueber 150° beginnen sich Spuren der Substanz im oberen Theil des Schmelzpunktsröhrchens röthlich zu färben, die Substanz selbst sintert erst wenig, dann mehr und mehr, um schliesslich bei 191—192° (uncorr.) zu schmelzen. In Eisessig und Alkohol ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich. Benzol und Eisessig lösen schon in der Kälte leicht, Aether und Gasolin selbst in der Wärme schwer.

Bemerkenswerth ist, dass die Lösungen des Farbstoffs in den organischen Lösungsmitteln theils fluoresciren, theils nicht. Es fluoresciren die Lösungen in Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol, in Essigester, in Amylacetat, sowie in Aceton. Es fluoresciren nicht die Lösungen in Eisessig, Benzol, Aether, Gasolin und Schwefelkohlenstoff.

Der Farbstoff besitzt auch schwach basische Eigenschaften. In verdünnter Schwefelsäure löst er sich auch in der Wärme nur spurenweise. Concentrirte Schwefelsäure löst schon in der Kälte orangegelb auf; beim Verdünnen mit Wasser auf das doppelte Volumen findet eine Ausscheidung statt. Auch concentrirte Salzsäure löst unter Salzbildung.

Kocht man eine röthlich fluorescirende, verdünnte Lösung des Farbstoffs in Natronlauge, so wird die Flüssigkeit mehr und mehr gelb und fluorescirt grünlich. Offenbar ist die Farbenänderung durch die Verseifung der Carboxäthylgruppe bedingt.

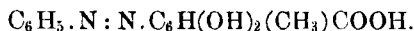
Da bisher nur wenig Material zur Verfügung stand, so konnte die Constitution noch nicht aufgeklärt werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung lehrte, dass zwei Moleküle Amin zusammengetreten sind. Der bei der Oxydation auftretende Geruch nach Ammoniak, sowie der geringe Stickstoffgehalt (gef. 3.9 pCt.) beweisen, dass sich im Molekül nur 1 Atom Stickstoff befindet. Ausserdem muss eine Carboxäthylgruppe abgespalten worden sein, wie eine quantitative Aethoxybestimmung ergab.

Da der Eine von uns an der weiteren Untersuchung nicht mehr theilnehmen kann, haben wir die bisherigen Resultate mitgetheilt, um die weitere Bearbeitung des Gebietes zu sichern.

Oxydirt man den Amidoorsellinsäureester bei Gegenwart von mehr als 2 Mol. Kali bei Zimmertemperatur, sodass die Carboxäthylgruppe verseift werden kann, so erhält man keine fluorescirenden, sondern Farbstoffe, welche den Oxydationsproducten des Amidoorcins ähnlich sind.

Einwirkung von 1 Mol. Diazobenzolchlorid auf 1 Mol. Orsellinsäure. Lässt man eine 5-procentige, gut gekühlte Diazoniumchloridlösung aus 0.93 g Anilin zu einer eiskalten Lösung von

1.7 g Orsellinsäure und 1.6 g calcinirter Soda in 86 g Wasser fließen, so entsteht schon nach dem Zusatz des ersten Tropfens eine intensive orange Färbung. Bald scheidet sich ein intensiv orange gefärbter Niederschlag ab, der nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Der Niederschlag wurde nun abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Aus Benzol zweimal umkrystallisirt, zeigte die Verbindung den Zersetzungspunkt 191°. Die Analyse stimmte auf Benzolazo-orsellinsäure:



0.1822 g Sbst.: 0.2975 g CO_2 , 0.0553 g H_2O . — 0.085 g Sbst.: 8.0 ccm N (20°, 742 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 61.80, H 4.40, N 10.30.

Gef. » 61.37, » 4.69, » 10.53.

In Alkohol ist die Verbindung in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme sehr leicht löslich. Aether, Eisessig und Essigester nehmen in der Kälte eine mässige Menge, in der Wärme mehr auf. Benzol löst in der Kälte schwer, in der Wärme etwas leichter auf. Zum Umkrystallisiren eignen sich Benzol und Eisessig am besten. Soda und Natronlauge lösen die Verbindung bereits in der Kälte auf.

Reduction der Benzolazo-orsellinsäure. 2.7 g rohe Benzolazoorsellinsäure wurden fein gepulvert, in Alkohol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 6 g Zinnchlorür in 15 ccm concentrirter Salzsäure reducirt. Nachdem einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt war, erschien die Flüssigkeit farblos. Nun wurde die Reductionsmasse in einer Porzellanschale eingeeengt und bis zum anderen Tage stehen gelassen. Es schied sich das Zinnchloriddoppelsalz des Anilins in reichlicher Menge aus, und die Mutterlauge desselben wurde zur Gewinnung des Reductionsproductes zuerst mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und dann im Vacuum eingedampft. Obwohl bei der Reduction stärkere Erwärmung so viel als möglich vermieden wurde, konnte doch keine Amidoorcincarbonensäure, sondern nur β -Amidoorcine neben wenig Diamidoorcine isolirt werden. Die dem Amidoorsellinsäureester entsprechende freie Carbonsäure ist also ein leicht zersetzlicher Körper, und es ist sehr wahrscheinlich, dass sie auch in alkalischer Lösung leicht Kohlensäure abspaltet.

Kuppelung von 1 Mol. Paraorsellinsäure mit 1 Mol. Diazoniumchlorid. (Nach Versuchen von Rink und Roters). Zu einer eiskalten Lösung von 1.7 g Paraorsellinsäure und 1.6 g calcinirter Soda in 86 g Wasser liessen wir eine 5-procentige Diazoniumchloridlösung, aus 0.93 g Anilin bereitet, zufließen. Sofort entstand eine orange Färbung, und nach kurzer Zeit schied sich ein Natriumsalz ab. Nachdem die Reactionsmasse eine Stunde bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde angesäuert, abgesaugt und der

Niederschlag gut gewaschen und getrocknet. Der Azofarbstoff erwies sich als schwer löslich und wurde aus Nitrobenzol bei Wasserbadtemperatur umkrystallisirt. So entstehen lange, orangegelb gefärbte Nadeln. Zur Analyse wurden sie mit absolutem Aether gewaschen und getrocknet.

0.1643 g Sbst.: 0.3722 g CO₂, 0.065 g H₂O. — 0.1895 g Sbst.: 17.6 ccm N (20°, 741 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₂. Ber. C 61.80, H 4.40, N 10.30.

Gef. » 61.78, » 4.43, » 10.38.

Die Benzolazoparaorsellinsäure zeigt einen Zersetzungspunkt von 190° und ist in den Lösungsmitteln durchweg schwerer löslich als ihr vorher beschriebenes Isomeres. In kaltem Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform ist sie nur spurenweise löslich; auch in der Wärme wird nicht viel aufgenommen. Die heissen Lösungen in Eisessig und Chloroform scheiden beim Erkalten geringe Mengen von Krystallen ab.

Reduction der Benzolazo-paraorsellinsäure. 2.75 g der Azosäure wurden fein gepulvert in 10—15 ccm Alkohol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 6 g Zinnchlorür in 15 ccm concentrirter Salzsäure reducirt. Nun wurde, um einen Ueberschuss von Zinnchlorür in die Flüssigkeit zu bringen, metallisches Zinn zugegeben und die Flüssigkeit stark eingeengt, nachdem das Metall aufgelöst war. Am anderen Tage hatte sich ein Zinnchlorürdoppelsalz abgeschieden, das abgesaugt und in der üblichen Weise mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit wurde. Das Filtrat vom Schwefelzinn schied, nachdem es im Vacuum auf ca. 150 ccm eingeengt war, ein schwer lösliches Chlorhydrat ab, das sich durch Umkrystallisiren aus schwach angesäuertem Wasser reinigen liess. Man erhält so schöne weisse Nadelchen, deren Analyse es wahrscheinlich macht, dass sich hier noch eine Carboxylgruppe im Molekül befindet. Sowohl eine Stickstoff-, wie eine Kohlenwasserstoff-Bestimmung weisen darauf hin, dass ein wasserhaltiges Chlorhydrat der Formel:



vorliegt. In dieser Verbindung haftet die Carboxylgruppe wesentlich fester als in der Amidoorsellinsäure. Die Oxydation dieser Amido-paraorsellinsäure konnte aus Mangel an Material bisher noch nicht näher studirt werden.