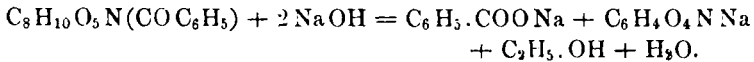


0.2283 g Sbst.: 0.4924 g CO₂, 0.1071 g H₂O. — 0.1943 g Sbst.: 7.8 ccm N (13°, 753.5 mm).

C₁₅H₁₅O₆N. Ber. C 59.02, H 4.92, N 4.59.

Gef. » 58.82, » 5.21, » 4.80.

d) Spaltung des Benzoyl-citrimidsäureesters durch Natronlauge: 5 g Benzoylcitrimidsäureester wurden in 25 ccm ²/₁-n. Natronlauge gelöst; die Lösung ist blutroth gefärbt — wahrscheinlich bildet sich zunächst ein Dinatriumsalz¹⁾ —, entfärbt sich aber nach wenigen Secunden. Fügt man nun die zur Bindung der Natronlauge erforderliche Menge concentrirter Salzsäure zu der Lösung, so werden 1.8 g Benzoëssäure gefällt; säuert man nun nach Absaugen der Benzoëssäure die Lösung etwas stärker an und kühlt auf 0° ab, so krystallisirt etwa 1 g Aconitimidssäure aus, von der ein weiterer Antheil durch Ausäthern der sauren Lösung gewonnen wird. Die Identität dieser Säure mit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Aconitimidssäure wurde durch den Schmelzpunkt, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 191° lag, sowie eine Titration mit Kaliumjodid-jodat und Thiosulfat und eine Elementaranalyse erwiesen. Die Spaltung des Benzoylcitrimidsäureesters findet also statt nach der Gleichung:



560. Otto Schmidt: Ueber eine neue Bildungsweise von Diazoverbindungen und eine allgemeine Methode zur Constitutionsbestimmung von Azofarbstoffen.

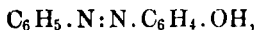
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. Juli 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Die allgemein übliche, von O. N. Witt zuerst angewandte Methode zur Analyse von Azofarbstoffen besteht in der reductiven Spaltung derselben; hierbei wird das zum Aufbau des Farbstoffes verwendete diazotirte Amin unverändert zurückgewonnen, während man die zweite, angekuppelte Componente nicht als solche, sondern als

¹⁾ Aus Acetanilidotricarballylimidsäureester (vergl. diese Berichte 35, 2082 [1902]) haben Schroeter und Kirnberger ebenfalls ein roth gefärbtes Dinatriumsalz erhalten.

Aminoderivat erhält; so liefert z. B. das aus Anilin und Phenol entstehende Oxyazobenzol:



bei der Reduction Anilin und *p*-Amidophenol.

Diese Methode versagt jedoch dann, wenn in dem zu untersuchenden Azokörper keine freie Hydroxyl- oder Amino Gruppe vorhanden ist. Lässt man z. B. auf Sulfanilsäure azo-anisol,



alkalische oder neutrale Reduktionsmittel einwirken, so tritt zwar Entfärbung der Farbstofflösung ein, jedoch schon beim Aufgiessen auf Filtrirpapier kommt die ursprüngliche Färbung wieder zum Vorschein; es ist, wie sich bei näherem Zusehen ergibt, die Reduction bei der Bildung des Hydrazokörpers stehen geblieben; mit der für die Körper dieser Klasse bekannten Leichtigkeit tritt daher bei Gegenwart von Sauerstoff Rückbildung des entsprechenden Azokörpers ein.

Versucht man nun die Einwirkung saurer Reduktionsmittel, so schreitet die Reduction zwar weiter, und die Reduktionsproducte lassen sich nicht mehr durch Oxydation in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln, allein nur zum geringsten Theile gelingt es, die normalen Spaltstücke: Sulfanilsäure und *p*-Anisidin unter den Reactionsproducten nachzuweisen. Der Hauptsache nach sind Semidine und ähnliche Körper, häufig in Gemischen, entstanden, sodass eine Identificirung des zu untersuchenden Azofarbstoffes auf diesem Wege in den meisten Fällen vereitelt wird.

Mit den eigenthümlichen Umlagerungs-Erscheinungen, die bei der Reduction von Azoverbindungen eintreten, sind wir ja durch die Arbeiten von Jacobson und seinen Schülern¹⁾, sowie von O. N. Witt und Christoph Schmidt²⁾ und E. Täuber³⁾, bekannt geworden⁴⁾.

Es hat sich nun die überraschende Thatsache ergeben, dass bei Behandlung mit starker Salpetersäure eine glatte Zerlegung des Azofarbstoffes gelingt, und zwar in der Art, dass im allgemeinen die zur Herstellung desselben benutzte Diazoverbindung als solche einerseits und eine angekuppelte Componente als Nitroderivat andererseits erhalten wird.

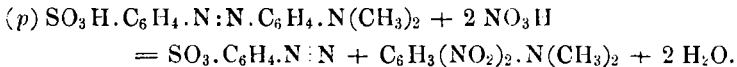
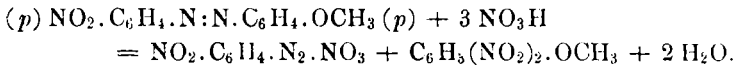
Die Reaction hat bisher auch bei verwickelt zusammengesetzten Farbstoffen nicht versagt, und sie dürfte deshalb bei der Untersuchung der Constitution von Azofarbstoffen mit Vortheil verwandt werden.

¹⁾ Diese Berichte 25, 992 [1892]; 26, 681, 688, 699 [1893]; 27, 2700 [1896]. Ann. d. Chem. 287, 97 [1895].

²⁾ Diese Berichte 25, 1013 [1892]. ³⁾ Diese Berichte 25, 1019 [1892].

⁴⁾ Weitere Literaturangaben siehe V. Meyer und Jacobson, Organische Chemie II¹, 403 ff. [1902].

Die Reaction sei an folgenden Beispielen erläutert:



In der Reaction ist also eine neue Bildungsweise von Diazoverbindungen gegeben.

Die Ausführung der Reaction ist sehr einfach: Man trägt den Azofarbstoff bei gewöhnlicher Temperatur, eventuell unter Eiskühlung in die 10–20-fache Menge rother, rauchender Salpetersäure portionenweise ein; er löst sich in der Säure unter Farbenumschlag und Temperaturerhöhung; man sorgt, wenn nöthig, für gute Kühlung, doch ist meist die gebildete Diazoverbindung in der concentrirten Salpetersäure sehr beständig. Nach dem Eintragen lässt man noch etwa 10 Minuten stehen und giesst dann auf Eis. Enthielt der angewandte Azofarbstoff nur eine Azogruppe oder leitete er sich von einer Tetrazoverbindung ab, so können in der Regel folgende Fälle eintreten:

1. Diazoverbindung und Nitrokörper sind unlöslich in Wasser und fallen in Folge dessen aus; beide werden abgenutscht; dem Filterrückstand wird der Nitrokörper durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln entzogen; die Diazoverbindung bleibt ungelöst zurück.
2. Diazoverbindung und Nitrokörper sind beide in Wasser löslich; dann führt man die Diazoverbindung in einen unlöslichen Azofarbstoff über und bestimmt den Nitrokörper im Filtrate des Azofarbstoffes, oder man entzieht den Nitrokörper der wässrigen Lösung vor der Kuppelung durch Extraction mit einem organischen Lösungsmittel.
3. Ist einer der beiden Spaltungskörper in Wasser unlöslich, so erfolgt die Trennung durch einfache Filtration. Ist endlich bei Darstellung des Azofarbstoffes die Diazotirung und Combinirung mehrmals erfolgt, so entstehen bei der Spaltung mehrere Diazoverbindungen und Nitrokörper, deren Trennung von Fall zu Fall ausgearbeitet werden muss.

Da bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Azofarbstoffe die Spaltung in der Weise erfolgt, dass an Stelle der Azogruppe in den einen Rest die Nitrogruppe tritt, so ist es nicht möglich, dass beim Verdünnen der Salpetersäurelösung von neuem zwischen der gebildeten Diazoverbindung und dem Reste Kuppelung erfolgt. Aber die rauchende Salpetersäure kann in anderer Weise unliebsame Erscheinungen hervorrufen, indem sie primäre Amidogruppen diazotirt und Phenole verbrennt. Man verhindert dies durch Alkylierung des angewandten Azofarbstoffes. Dann erhält man den Nitro-

körper in sehr guter Ausbeute. So entsteht zum Beispiel aus Helianthin (dargestellt aus diazotirter Sulfanilsäure und Dimethylanilin) *o,p*-Dinitro-dimethylanilin und etwas Tetranitromethylanilin. Die Gesamtausbeute beider betrug über 85 pCt. der Theorie; an Diazobenzolsulfosäure wurde ungefähr die der Theorie entsprechende Menge erhalten. Daneben findet durch die rauchende Salpetersäure Oxydation bis zur Oxalsäure und Kohlensäure statt.

Für das Verständniß des Mechanismus der Reaction bedarf es zunächst einer Uebersicht über die gefundenen Thatsachen. Nach den bisherigen Erfahrungen werden:

1. Azofarbstoffe, welche die auxochrome Amido- oder Phenol-Gruppe in *p*-Stellung zur Azogruppe enthalten, durch rauchende, rothe Salpetersäure in ihre Bestandtheile gespalten. Die Phenolgruppe kann auch alkylirt sein.

2. Steht die auxochrome Amido- oder Phenol-Gruppe oder die alkylirte Phenolgruppe in *o*-Stellung zur Azogruppe, so erfolgt eine glatte Spaltung nach den bisherigen Erfahrungen nur bei den β -Naphtholfarbstoffen, während bei den Farbstoffen aus *p*-Kresol die Reaction nur in untergeordnetem Maasse eintritt.

3. Stehen die obigen auxochromen Gruppen in *m*-Stellung zur Azogruppe, so findet die Spaltung nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maasse statt.

4. Andere Azoverbindungen, wie Azobenzol, *p*-Azotoluol, werden durch rothe, rauchende Salpetersäure nicht oder nur in geringem Maasse in Diazoverbindungen verwandelt.

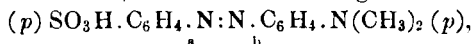
5. Die Spaltung der Azofarbstoffe erfolgt in der Weise, dass die alkylirte Amidoverbindung oder das alkylirte Phenol als Nitroderivat zurückerhalten wird, während der andere Theil des Moleküls als Diazoverbindung regenerirt wird.

6. Azoxyverbindungen, welche die Amidogruppe in *p*-Stellung zur Azogruppe enthalten, werden durch rothe, rauchende Salpetersäure ebenfalls in Diazoverbindungen gespalten, z. B. das *p,p*₂-Tetraäthyl-diamidoazoxybenzol.

7. Die Spaltung der unter 1 und 6 genannten Körper in Diazoverbindungen wird auch durch Chromsäure und Uebermangansäure in Eisessig bewirkt.

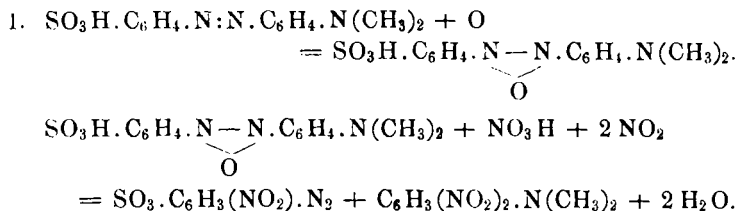
Auf Grund der gefundenen Thatsachen ist die Reaction leicht zu verstehen: Wir haben es bei der Spaltung der Azofarbstoffe durch rothe, rauchende Salpetersäure offenbar mit einer Verdrängungsreaction zu thun. Die in dem Molekül eines Azofarbstoffes vorhandene Amido-, Phenol-, alkylirte Phenol-Gruppe dirigirt die eintretende Nitrogruppe hauptsächlich in *p*-Stellung, in geringerem Maasse in *o*-Stellung, fast

garnicht in *m*-Stellung. Ist nun die *p*-Stellung durch die Azogruppe besetzt, so erfolgt die Spaltung, indem die stärkere Nitrogruppe die schwächere Azo- bezugsweise Azoxy-Gruppe (siehe unten) verdrängt. Es ist daher ganz selbstverständlich, dass z. B. bei dem Helianthin die Spaltung nicht bei a, sondern bei b erfolgt:



denn die Sulfosäuregruppe dirigiert die Nitrogruppe in *m*-Stellung, die frei ist; ein Grund zu einer Aufspaltung bei a ist nicht vorhanden, man erhält Diazobenzol-*p*-sulfosäure und Dinitrodimethylanilin. Stand die Sulfogruppe in *m*-Stellung zur Azogruppe, so erfolgte in den bisher untersuchten Fällen die Spaltung gleichfalls im Sinne des oben angeführten Satzes 5. Von den beiden Theilen des Moleküls erweist sich derjenige, welcher die auxochromen Gruppen trägt, als leichter nitrierbar; er wird daher auch stets in nitrirter Form abgespalten, während die Diazoverbindung häufig, besonders wenn sie eine Sulfo- oder Nitro-Gruppe enthält, unverändert bleibt. Diese Thatsachen stehen mit der bekannten Beobachtung, dass Amine und Phenole leichter nitrierbar sind als Sulfosäuren und Nitrokörper, im Einklang.

Die Bildung von Diazoverbindungen bei der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf Azofarbstoffe erinnert an die von Bamberger¹⁾ entdeckte Bildung von Isodiazobenzol aus *o*- und *p*-Oxyazoxybenzol durch Kaliumpermanganat. Nun ist bekannt, dass die Azoverbindungen durch Oxydationsmittel in Azoxyverbindungen verwandelt werden, und da nun Bamberger gezeigt hat, dass bestimmte Azoxyverbindungen durch Oxydationsmittel weiter in Diazoverbindungen verwandelt werden, so kann man für die von mir gefundene Salpetersäurereaction annehmen, dass zunächst durch die rauchende Salpetersäure der Azofarbstoff zur Azoxyverbindung oxydirt wird, und dass dann erst die Azoxyverbindung gespalten wird. Die Reaction würde dann z. B. beim Helianthin im Sinne folgender Gleichungen verlaufen:



Diese Annahme ist berechtigt, denn thatsächlich werden Azoxyverbindungen, welche die auxochrome Gruppe in *p*-Stellung zur Azo-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1957 [1900].

gruppe enthalten, durch rauchende Salpetersäure leicht in Diazoverbindungen gespalten.

Die Annahme ist auch deshalb berechtigt, weil die anderen Säuren, welche gleichfalls eine Spaltung der Azofarbstoffe in Diazoverbindungen bewirken, die Chromsäure und die Uebermangansäure, in Eisessiglösung wie die rothe, rauchende Salpetersäure starke Oxydationsmittel sind. Dagegen zeigen die Säuren, welche keine Oxydationsmittel sind, wie Flusssäure, concentrirte Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure, obige Spaltung nicht.

Man darf aus allen diesen Thatsachen schliessen, dass die rothe, rauchende Salpetersäure die unter 1 und 2 genannten Azofarbstoffe zunächst zu Azoxyverbindungen oxydirt, und dass dann die Aufspaltung dieser Azoxyverbindungen nach dem Princip der Verdrängung erfolgt.

Bei der Ausführung eines grossen Theiles der unten angeführten Versuche bin ich durch meinen Privatassistenten, Hrn. Dr. R. Böcker, in sehr tüchtiger und geschickter Weise unterstützt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Experimenteller Theil.

Als Beispiele für die Spaltung von Azofarbstoffen durch rothe, rauchende Salpetersäure seien folgende Versuche beschrieben.

I. Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf Helianthin.

16.4 g Helianthin (dimethyl-*p*-amidoazobenzol-*p*-sulfosaures Natrium) wurden im Verlauf einer halben Stunde in 164 g rothe, rauchende Salpetersäure eingetragen; beim Eintragen trat Zischen, aber keine merkliche Gasentwicklung ein; die Substanz löste sich anfangs mit violettrother Farbe in der Salpetersäure, die Farbe schlug bald in Braungelb um. Während der Operation stieg die Temperatur der Flüssigkeit, die von aussen mit Eis gekühlt wurde, auf 20—30°. Nuncmehr wurde auf viel Eis gegossen; dabei schied sich ein halb öliges, halb festes Product ab, das mit Aether aufgenommen wurde; ein Theil des Productes ging hierbei in Lösung, der Rest wurde abfiltrirt. Das Filtrat wurde noch mehrmals ausgeäthert und die ätherischen Auszüge vereinigt. Filtrerrückstand = A; Aether = B; wässrige Schicht = C.

Die wässrige Schicht = C wurde eiskalt in eine eiskalte Lösung von 8 g β -Naphthol in einer Lösung von 164 g Natronlauge in viel Wasser eingetragen. Es entstand eine tiefdunkelrothe Lösung, aus der beim Ansäuern der Farbstoff als hellrothes Pulver gefällt wurde.

Dasselbe wurde abgenutzt, gewaschen und getrocknet. Gewicht 19.2 g. Berechnet für $\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_6(\text{OH})$ 17.5 g.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct mit Alkohol ausgekocht und dann zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Braune, bronceglänzende Schüppchen, leicht löslich in heissem Wasser mit rother Farbe.

0.1775 g Sbst.: 0.0335 g Na_2SO_4 . — 0.2615 g Sbst.: 0.0495 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{SNa}$. Ber. Na 6.5%. Gef. Na 6.12, 6.14.

Aether B, mit wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet und durch Destillation vom Lösungsmittel befreit, hinterliess 4.6 g gelber grosser Krystalle, Schmp. ca. 60°, vermischt mit wenig Oel.

Filterrückstand A, gleichfalls gelbe Krystalle, Schmp. 65° unscharf: 4.7 g. A und B wurden mit einander vereinigt und mit Tetrachlorkohlenstoff heiss ausgezogen. Hierdurch ging nur der eine Bestandtheil, das Dinitrodimethylanilin, in Lösung, während der andere Bestandtheil, das Tetranitro-methylanilin, ungelöst zurückblieb und abfiltrirt wurde. Das Tetranitromethylanilin wurde nochmals durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt und so in blassgelben Krystallen vom Schmp. 128—129° erhalten; es zeigte alle bekannten Eigenschaften.

0.2720 g Sbst.: 59.2 ccm N (23°, 763 mm). — 0.1535 g Sbst.: 33.7 ccm N (24°, 756 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_5$. Ber. N 24.44. Gef. N 24.63, 24.48.

Die oben erhaltene Tetrachlorkohlenstofflösung schied beim Verdunsten ein Gemisch von viel Dinitrodimethylanilin und wenig Tetranitromethylanilin aus; die Trennung mit heissem Tetrachlorkohlenstoff wurde wiederholt, und nunmehr hinterliess die Tetrachlorkohlenstofflösung beim Verdunsten fast ausschliesslich Dinitrodimethylanilin, das durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol und Fällen aus der Lösung in concentrirter Salzsäure mit Wasser gereinigt wurde.

Die so erhaltene Substanz schmolz bei 77—78°, krystallisirte in langen, grossen, gelben Nadeln oder Prismen, spaltete beim Erhitzen mit Alkali Dimethylamin ab und war nach den Schmelzpunkts-, Löslichkeits-, Krystallform- und Habitus-Verhältnissen identisch mit synthetisch dargestelltem Dinitro-dimethylanilin (aus *o,p*-Dinitrochlorbenzol aus Dimethylamin); Typ, Mischung und obiges Product schmolzen im gleichen Bade zur gleichen Zeit und zwar bei langsamem Erhitzen bei 77—78°, wie dies auch Leymann¹⁾, Lippmann und Fleissner²⁾ beobachteten. Mertens³⁾ giebt im Gegensatz zu den Be-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1234 [1882].

²⁾ Monatsb. f. Chem. 6, 808—817.

³⁾ Diese Berichte 19, 2124 [1886].

obachtungen dieser Forscher den Schmelzpunkt zu 87° an, was ich nicht bestätigen kann.

0.1855 g Sbst.: 33.2 ccm N (22° , 756 mm).

$C_8H_9O_4N_3$. Ber. N 19.95. Gef. N 20.17.

Der Körper ist also Dinitrodimethylanilin. Andere Producte wurden nicht aufgefunden.

Bei der Spaltung von 16.4 g Helianthin mit rauchender Salpetersäure wurden 19.2 g Naphtolfarbstoff = ca. 100 pCt. der Theorie, sowie 9.3 g Nitroverbindungen, hiervon 1.2 g Tetranitromethylanilin, der Rest Dinitrodimethylanilin, im Ganzen 85.2 pCt. der Theorie erhalten.

II. Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf p_1 -Nitro- p_2 -methoxy-azobenzol.

1. Darstellung von p_1 -Nitro- p_2 -methoxy-azobenzol.

Der Körper wurde aus p_1 -Nitro- p_2 -oxyazobenzol in der Weise dargestellt, dass in die Lösung dieses Körpers (7 g) in Methylalkohol und Jodmethyl (20.5 g) langsam bei Siedetemperatur eine verdünnte methylalkoholische Lösung von Natriummethylat (7.75 g) eintropfte. Der nach dem Erkalten abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und dann mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol mehrfach umkrystallisirt.

Eigenschaften: Gelbrothe, flache Nadelchen (aus Alkohol). Schmp. $157.5-158^{\circ}$. Unlöslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, weniger leicht in kaltem, leicht löslich in Aether und Eisessig.

0.1470 g Sbst.: 22.0 ccm N (22° , 751 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 16.38. Gef. N 16.75.

2. Spaltung des p_1 -Nitro- p_2 -methoxy-azobenzols.

5 g p_1 -Nitro- p_2 -methoxyazobenzol wurden langsam unter Kühlung in 45 ccm rothe, rauchende Salpetersäure eingetragen. Farbenumschlag von grün in hellroth. $T < 30^{\circ}$. Nach Beendigung des Eintragens 10' stehen gelassen und dann auf Eis gegossen; hierbei schied sich ein bräunlich gelber, typisch anisartig riechender Körper in Flocken ab, der abfiltrirt wurde. Filterrückstand A, Filtrat B.

Filtrerrückstand A, 2.5 g (trocken), erwies sich als o,p -Dinitroanisol. Zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigten die feinen, gelblich weissen, anisartig riechenden Nadelchen den Schmp. 88° , während Salkowski und Rehs¹⁾ als Schmp. $86-87^{\circ}$ angeben.

0.1775 g Sbst.: 23.05 ccm N (25° , 753 mm).

$C_7H_6O_5N_2$. Ber. N 14.17. Gef. N 14.34.

¹⁾ Diese Berichte, 7, 370 [1874].

Die Verbindung ist also *o,p*-Dinitroanisol. Nebenproducte wurden nicht aufgefunden. Ausbeute an Dinitroanisol 69 pCt. der Theorie.

Filtrat B. Dasselbe wurde eingegossen in alkalische, eiskalte β -Naphthollösung. Es schied sich sofort der alkaliumlösliche Naphtolfarbstoff als rothbraunes Pulver ab. Ausbeute 4.41 g. Schmp. 251.5 — 252.5°.

Aus Eisessig krystallisirte der Farbstoff in hellrothbraunen Nadelchen vom Schmp. 251.5—252.5°; er erwies sich durch directen Vergleich als identisch mit *p*-Nitrobenzolazo- β -naphtol.

0.1505 g Sbst.: 20.15 cem N (25°, 754 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 14.37. Gef. N 14.81.

Ausbeute an *p*-Nitrobenzolazo- β -naphtol: 78.6 pCt. der Theorie.

Bei der Spaltung von 5.0 g *p*₁-Nitro-*p*₂-methoxyazobenzol mit rauchender Salpetersäure wurden 4.41 g Naphtolfarbstoff = 78.6 pCt. der Theorie und 2.5 g *o,p*-Dinitroanisol = 69 pCt. der Theorie erhalten.

III. Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf Orange II.

Die Spaltung des Orange II (Natriumsalz des Farbstoffes aus diazotirter Sulfanilsäure und β -Naphthol) wurde in der üblichen Weise ausgeführt. Die Spaltung wurde ohne Kühlung bewirkt. Die Temperatur stieg bis 50°. Die Ausbeute an Diazoverbindung und Nitrokörper war dadurch etwas geringer als in den früheren Versuchen. Die entstandene wasserlösliche Diazoverbindung wurde mit alkalischer, eiskalter Phenollösung gekuppelt; aus der alkalischen Lösung fiel durch concentrirte Salzsäure das Mononatriumsalz des Farbstoffes aus; dasselbe wurde mit heissem Alkohol ausgezogen und dann zweimal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt.

Goldige, bronzeschimmernde Blättchen.

Die concentrirte Lösung des Natriumsalzes des erhaltenen Farbstoffes wurde heiss in concentrirte Salzsäure gegossen und die so erhaltene freie Farbstoffsäure aus verdünnter, heisser Salzsäure umkrystallisirt. Der Phenolfarbstoff wurde so in kleinen, rothen Kry stallchen mit violettem Oberflächenschimmer erhalten¹⁾.

0.2465 g Sbst.: 22.7 cem N (18°, 754 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 10.09. Gef. N 10.55.

Der Farbstoff ist somit das Natriumsalz der Combination: diazotirte Sulfanilsäure und Phenol.

Aus 4 g Orange II wurden 2.0 g dieses Farbstoffes erhalten = 51 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 11, 2193 [1878].

Beim Aufgiessen der Reactionsflüssigkeit aus rauchender Salpetersäure und Orange II auf Eis schieden sich 1.7 g eines rothen Pulvers aus, das abfiltrirt wurde. Dasselbe stellte offenbar ein Einwirkungsproduct von rauchender Salpetersäure auf β -Naphthol dar; denn die Verbindung giebt beim Liegen salpetrige Säure ab, sie löst sich in Alkali und fällt durch verdünnte Säuren wieder aus; sie konnte nicht krytallisirt erhalten werden, und deshalb wurde auf ihre weitere Untersuchung verzichtet.

Bei der Spaltung von 4.0 g Orange II mit rauchender Salpetersäure wurden 2.0 g Phenolfarbstoff = 51 pCt. der Theorie und 1.7 g eines Nitrokörpers erhalten.

IV. Weitere Versuche.

Ausser obengenannten Farbstoffen wurden noch eine Reihe anderer Azofarbstoffe der Spaltung mit rauchender Salpetersäure unterworfen. In einem Falle, in welchem die Diazoverbindung in Wasser unlöslich war, wurden erhalten: 90 pCt. Diazoverbindung und 86.2 pCt. der Theorie an nitrirtem Phenol in Form seiner Alkylverbindung.

Der Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure wurden ferner noch unterworfen:

1. β -Naphtholazobenzol *o*-carbonsäure (aus diazotirter Anthranilsäure und β -Naphthol), Schmp. 272°. Aus 2 g Farbstoff wurden 1.8 g Diazoverbindung in Form des Kuppelungsproductes mit β -Naphthol und 1.4 g eines nitrirten Naphthols erhalten.

2. *p*₁-Aethoxy-*p*₂-oxyazobenzol, *p*-Oxyazobenzolsulfosäure, Benzolazo- β -naphthol, *p*-Aethoxybenzolato- β -naphthol, Tetraäthyl-*p*₁,*p*₂-diamidoazoxybenzol; alle diese Substanzen liefern bei der Spaltung Diazoverbindungen in reichlicher Menge.

Dagegen liefern bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure keine oder nur geringe Mengen von Diazoverbindungen:

m-Oxyazobenzol, Farbstoff aus diazotirter Anthranilsäure und *p*-Kresol, Azobenzol, *p*-Azotoluol, Tetramethyl-*m*₁,*m*₂-diamidoazobenzol.

Auch durch eine Lösung von Chromsäure oder Kaliumpermanganat in Eisessig werden Azofarbstoffe in Diazoverbindungen gespalten. Beispiel: Orange II.

Dagegen führten concentrirte Schwefelsäure, rauchende Salzsäure, Flusssäure keine Spaltung in Diazoverbindungen herbei.

Bonn, im Juli 1905.