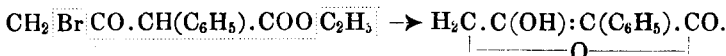


die ihre Entstehung einer theilweisen Umlagerung des α -Bromesters in γ -Brom- α -phenylacetessigester verdankt:



Die 1-Phenyl-tetronsäure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, aus verdünntem Alkohol in Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, ist aber unlöslich in Aether und Benzol. Schmp. 254⁰.

0.1849 g Sbst.: 0.4626 g CO₂, 0.0728 g H₂O.

C₁₀H₈O₃. Ber. C 68.18, H 4.55.

Gef. » 68.24, » 4.44.

0.1608 g Sbst. verbrauchen zur Neutralisation (Indicator Phenolphtaleïn 9.13 ccm ⁿ/₁₀-KOH. Ber. 9.13 ccm.

Um den Constitutionsbeweis zu führen ¹⁾, haben wir die Phenyl-tetronsäure 30 Stunden mit Barytwasser gekocht; sie zerfällt dabei, wie zu erwarten, in Phenyl-essigsäure und Glykolsäure.

629. Eug. Grandmougin: Reduction von Nitro-azokörpern mit Natriumhydrosulfit.

(III. Mittheilung über Hydrosulfite).

(Eingegangen am 12. November 1906).

In einer früheren Mittheilung ²⁾ hatten wir gezeigt, dass sich Natriumhydrosulfit sehr gut zum Aufspalten von Azoverbindungen eignet und ebenso wohl zum präparativem Arbeiten wie zu Constitutionsbestimmungen verwandt werden kann. Im letzteren Falle hat man meistens noch den Vortheil, dass sämmtliche Spaltungsproducte leicht zu fassen sind, was bei der älteren Zinnsalz-Methode nicht immer oder nur auf umständliche Weise möglich ist.

Bei weiterem Studium dieser Reducionsmethode erschien es wünschenswerth, festzustellen, wie sich nitrirte Azokörper bei der Spaltung verhalten würden.

Die Nitrogruppe wird, wie wir fanden und wie auch von anderer Seite nachgewiesen wurde ³⁾, zur Amidogruppe reducirt; immerhin war es geboten, zu untersuchen, ob thatsächlich aus einem mononitrirten Azokörper das zugehörige Diamin entsteht.

¹⁾ Vergl. Wolff, Ann. d. Chem. 288, 1 [1895]: 291, 226 [1896].

²⁾ Diese Berichte 39, 2494 [1906].

³⁾ J. Aloy, A. Frébault und A. Rabaut, Chem. Centralbl. 1905, I, 1602; II, 229; F. Gaess, diese Berichte 32, 232 [1899].

Es hat sich nun gezeigt, dass die Reduction nicht immer normal verläuft, und dass speciell bei Orthonitroazokörpern, wie theilweise vorauszusehen war, unter partieller Reduction und Ringschliessung die bereits bekannten Azimidoxyde gebildet werden.

Spaltung der Benzolazo-salicylsäure.

Dieselbe verläuft normal und liefert Anilin und 5. Amido-salicylsäure. Diese letztere kann leicht durch ihre Krystallform, durch die Bildung des in überschüssiger Salz-säure wenig löslichen, salzsauren Salzes, durch die Farbenreaction mit Eisenchlorid und zweckmässig, da sie selbst keinen Schmelzpunkt besitzt (Bräunung bei 250—260°, Zersetzung gegen 280°) durch Ueberführung in die bei 218° schmelzende Acetylamido-salicylsäure charakterisirt werden.

Zur Herstellung der acetylirten 5-Amidosalicylsäure verwendet man am besten die Acetylirungsmethode der D. P. A. F. 17861 (Farbwerke Höchst)¹⁾

Man löst 1.5 g Amidosalicylsäure in 0.56 g Kalilage und 10 g Wasser und giebt 1 g Essigsäureanhydrid zu unter kräftigem Rühren. Aus der sauren, abgekühlten Flüssigkeit scheidet sich das Acetylproduct krystallinisch ab und zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt.

Spaltung der *m*-Nitrobenzolazo-salicylsäure.

Dieselbe verläuft normal. 5 g Natriumsalz, in 50 ccm Wasser gelöst, wurden mit 15 g Natriumhydrosulfit bei Kochhitze reducirt. Beim Erkalten krystallisirte Amido-salicylsäure aus, die wie oben charakterisirt wurde. Aus der alkalisch gemachten Mutterlauge kann das *m*-Phenylendiamin mit Aether oder Benzol extrahirt und hierauf im Vacuum destillirt werden. Es zeigte die bekannten Eigenschaften (Reaction mit salpetriger Säure) und wurde durch kurzes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das gut krystallisirende Diacetylproduct übergeführt²⁾.

Spaltung der *p*-Nitrobenzol-azosalicylsäure.

Das in bekannter Weise hergestellte Product wurde aus Alkohol in schönen, bei 257° schmelzenden Krystallen erhalten³⁾.

Zur Reduction löst man es in der nöthigen Alkalimenge und reducirt kochend mit Natriumhydrosulfit.

¹⁾ Zeitschrift für Farbenindustrie 1905, 397.

²⁾ Diese Berichte 7, 1257 [1874].

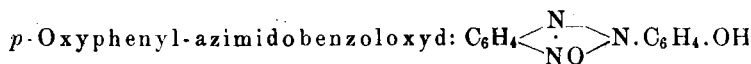
³⁾ Hewitt und Fox, Journ. chem. Soc. 79, 53 [1901].

Beim Abkühlen krystallisirt die Amidosalicylsäure; aus der alkalisch gemachten Mutterlauge lässt sich das *p*-Phenylendiamin mit Aether extrahiren. Es krystallisirt aus diesem in weissen Tafeln und wird durch Ueberführung in Lauth'sches Violett und Diacetyl-*p*-phenylendiamin vom Schmelzpunkt 303°¹⁾ noch weiter charakterisirt.

Reduction des *o*-Nitrobenzol-azophenols.

Der zweckmässig durch Kuppeln von diazotirtem *o*-Nitranilin mit Phenol in alkalischer Lösung hergestellte *o*-Nitrokörper²⁾ liefert bei der Reduction nicht Amidophenol und *o*-Phenylendiamin, sondern das *p*-Oxyphenyl-azimidobenzoloxyd (Phenyl-aznitrosophenol)³⁾.

2 g *o*-Nitrobenzolazophenol wurden in 15 g Alkohol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit 7.5 g Natriumhydrosulfit, in 30 ccm Wasser gelöst, versetzt. Es tritt rasch Entfärbung ein, und es scheiden sich weisse Nadeln ab, deren Menge beim Abkühlen noch zunimmt. Man krystallisirt die erhaltene Verbindung nochmals aus verdünntem Alkohol um.



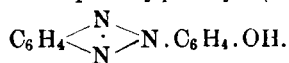
Aus organischen Solventien krystallisirt die vorliegende Verbindung in prachtvollen, nahezu weissen Nadeln vom Schmp. 232—233°; sie ist unzersetzt flüchtig.

0.2238 g Sbst.: 38 ccm N (16.5°, 716 mm). — 0.2026 g Sbst.: 33.8 ccm N (14°, 717.5 mm). — 0.1545 g Sbst.: 25.6 ccm N (15°, 722 mm).

$C_{12}H_9N_3O_2$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.44, 18.37, 18.28.

Das Acetylproduct, in bekannter Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in centimeterlangen, weissen Nadeln vom Schmp. 176°. Dass der vorliegenden Verbindung wirklich die angegebene Constitution zukommt, wurde durch Ueberführung derselben in das bereits bekannte Phenolphentriazol (*p*-Oxyphenyl-azimidobenzol) durch Reduction mit Zinnchlorür in saurer Lösung nachgewiesen.

Reduction zum *p*-Oxyphenyl-phentriazol:



Man löst 1.6 g des Aznitrosokörpers in 40 ccm Alkohol, giesst eine Lösung von 7 g Zinnchlorür in 30 g Salzsäure hinzu, kocht

¹⁾ Diese Berichte 7, 1531 [1879].

²⁾ Nöltling, Diese Berichte 20, 2998 [1887]; Elbs und Keiper, J. pr. [2], 67, 581.

³⁾ Nomenclatur nach Bamberger und Hübner, diese Berichte 36, 3822, [1903].

einige Zeit und fällt dann mit Wasser aus. Die abgeschiedenen weissen Nadeln werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das erhaltene Product vom Schmp. 219° wurde mit dem von Elbs und Keiper¹⁾ durch elektrolytische Reduction beschriebenen als vollkommen identisch gefunden.

Eine Analyse bestätigte ausserdem die Zusammensetzung:

0.1082 g Subst.: 20.0 ccm N (16°, 712.5 mm)

$C_{12}H_9N_3O$. Ber. N 19.91. Gef. N 20.02.

Durch Acetyliren erhielten wir das *p*-Acetoxyphenyl-phen-triazol, das weisse, lange Nadeln bildet und bei 141° schmilzt.

Das Hydrosulfit wirkt also bei der Reduction der *o*-Nitroazokörper wie Schwefelnatrium in der Kälte; wir glauben aber, dass zur Darstellung der Aznitrosokörper die neue Reductionsmethode einfacher in der Ausführung ist. Es muss natürlich bei Constitutionsbestimmungen durch Spaltung mit Hydrosulfit auf diese Thatsache geachtet werden.

Wie einige orientirende Versuche gezeigt haben, scheint die vorliegende Reductionsmethode auch für andere orthonitrierte Azoverbindungen verwerthbar zu sein.

Mit Hrn. dipl. Chem. Guisan studire ich zur Zeit die Reduc-tionsproducte der *o*-nitrierten Azosalicylsäuren.

Bei der Ausführung der vorliegenden Versuche wurde ich in sachkundiger Weise von Hrn. E. Bodmer unterstützt, der auch die Analysen ausführte. Ich möchte ihm hiermit für seine Mitarbeit bestens danken.

Zürich. Chem.-tech. Laboratorium des Polytechnicums.

630. Fr. Fichter und Rudolf Boehringer: Ueber Chindolin.

(Eingegangen am 12. November 1906.)

In der Absicht, ringförmige Azoxykörper zu gewinnen, behandelte Dr. E. Rudin im hiesigen Laboratorium den *Bis-o*-Nitrobenzyl-malonester mit alkoholischer Natronlauge. In der That trat eine heftige Reaction ein unter Abscheidung von Natriumcarbonat und unter Bildung eines dunkelrothen Natriumsalzes, das bei der Zersetzung mit Säuren einen rothgelben, wenig löslichen Körper von der Formel $C_{15}H_{10}O_2N_2$ lieferte. Das Product ist aber kein Azoxy-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 67, 581.