

II. Tabelle für Wasserdampf.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t o	B mm	Ver- suchs- dauer Std.	v	g H <sub>2</sub> O	Mol. H <sub>2</sub> O = K <sub>1</sub>	g S	Mol. S <sub>8</sub> = D <sub>1</sub>	p. S <sub>8</sub> mm	Versuchs- nummer
100	760.9	1	33	33.3	1.85	0.0042	0.0000164	0.0068	20
105	757.0	2.74	61	165	9.17	0.0463	0.000183	0.015	21
109	756.5	1	62	62.1	3.45	0.02705	0.000106	0.023	22
111	761.3	3	16	48.0	2.67	0.0184	0.000072	0.021	23
115	761	2.83	95	179	9.96	0.0960	0.000375	0.029	24
121.3	773.4	0.83	107	88.6	4.92	0.0583	0.000228	0.036	25
123	760.9	0.9	178	160	8.89	0.1427	0.000557	0.048	26
135.8	750.6	2.25	50	112.04	6.22	0.1974	0.00772	0.093	27
137	766.8	1.05	108	113.3	6.29	0.2175	0.000848	0.104	28
137	768	1.75	124	216.1	12.0	0.4128	0.00161	0.103	29
141	757	0.6	114	68.3	3.8	0.1775	0.000694	0.138	30
142	754	1.08	45	48.4	2.69	0.1333	0.000514	0.144	31
147	760.5	2.56	45	115.6	6.42	0.4112	0.001605	0.190	32
149	760.5	1.3	92	119.1	6.61	0.4399	0.00172	0.198	33
154.5	761.5	0.53	104	54.9	3.05	0.2959	0.00116	0.293	34
155	761.5	0.87	73	63.33	3.52	0.370	0.001445	0.313	35
159.5	768	1.75	87	152.5	8.47	1.029	0.00402	0.364	36
162	758.4	1.33	108	144	8.02	1.072	0.00418	0.396	37
169	761	0.78	78	60.93	3.38	0.6651	0.0026	0.584	38
171	769.3	0.55	270	148.7	8.27	1.7605	0.00688	0.640	39
179.5	773.3	1.9	23	44.36	2.47	0.7527	0.00294	0.922	40
194.5	752	0.57	136	77.4	4.31	2.911	0.01135	1.983	41

600. Eug. Grandmougin und J. R. Guisan: Reduktion von *o*-nitrierten Azosalicylsäuren mit Natriumhydrosulfit.

[V. Mitteilung über Hydrosulfit.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1907.)

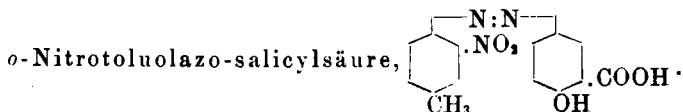
In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> hatten wir gezeigt, daß bei der Reduktion von *o*-Nitroazokörpern mit Hydrosulfit nicht die normale Spaltung stattfindet, sondern daß bei der Reduktion des *o*-Nitrobenzolazophenols in alkoholischer Lösung in glatter Weise *p*-Oxyphenylazimidobenzoloxyd entsteht. Wie wir damals bereits erwähnten, beabsichtigten wir diese Reaktion auf weitere *o*-Nitroazokörper auszudehnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 3929 [1906].

Es zeigte sich hierbei, daß die Reduktion nicht immer bei der Stufe des Azimidoxyds stehen bleibt, sondern mitunter durch weitere Einwirkung direkt die zugehörigen Triazolverbindungen gebildet werden.

In anderen Fällen wieder werden beide Körper neben einander erzeugt; so isolierten wir bei der Reduktion von *o*-Nitroazobenzol<sup>1)</sup>: Phenylazimidobenzol neben Phenylazimidobenzoloxyd, außerdem durch vollkommene Aufspaltung Anilin und *o*-Phenylendiamin.

Bei der Reduktion der *o*-nitrierten Azosalicylsäuren erhielten wir in den beiden untersuchten Fällen direkt die Triazolverbindung. Allerdings wurde die Reaktion nicht in alkoholischer Lösung, wie beim *o*-Nitrobenzolzaphenol, sondern in alkalischer Lösung vorgenommen; es wäre nicht unmöglich, daß die Änderung des Mediums ebenfalls einen Einfluß auf den Gang der Reaktion ausübt.



Die erforderliche *o*-Nitrotoluolazosalicylsäure kann nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

Man erhält sie zunächst durch Kuppeln von diazotiertem *m*-Nitro-*p*-toluidin, Schmp. 116—117°, mit alkalischer Salicylsäurelösung. Das mit Säure ausgefällte Kupplungsprodukt wird zur Reinigung nochmals in warmer, verdünnter Lauge aufgelöst, warm mit Säure wieder ausgefällt, heiß filtriert und gut ausgewaschen.

Man krystallisiert zweckmäßig aus verdünntem Alkohol um, und erhält es so in langen, verfilzten, gelben Nadeln. Schmp. 213°.

0.1412 g Sbst.: 17.4 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_5$ . Ber. N 13.95. Gef. N 13.7.

Das Acetylprodukt stellt man durch Erhitzen mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dar. Es bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 167°.

Andererseits konnte sie auch durch Nitrieren der *p*-Toluolazosalicylsäure in konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden.

Die Benzolazosalicylsäure liefert beim Nitrieren in schwefelsaurer Lösung die *p*-Nitrobenzolzosalicylsäure<sup>2)</sup>. Es war demnach zu erwarten, daß bei der Nitrierung der *p*-Toluolazosalicylsäure, in welcher die Parastellung zur Azogruppe besetzt ist, die Nitrogruppe in Orthostellung zur Azogruppe eintreten und die *o*-Nitrotoluolazosalicylsäure erzeugen würde, was auch stattfand.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 76, 134 [1907].

<sup>2)</sup> Hewitt und Fox, Chem. Soc. 79, 49—53 [1901].

Die anscheinend noch nicht beschriebene

*p*-Toluol-azosalicylsäure<sup>1)</sup>

erhält man mühelos aus diazotiertem *p*-Toluidin und Salicylsäure. Man krystallisiert sie aus verdünntem Alkohol und erhält sie so in bräunlichen Blättchen vom Schmp. 212—213°.

0.2114 g Sbst.: 21.4 ccm N (17°, 719 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 10.93. Gef. N 10.99.

Das in üblicher Weise erhaltene Acetylprodukt bildet aus verdünntem Alkohol hellgelbe Krystalle vom Schmp. 157°.

Die Bestimmung der Acetylgruppe erfolgte durch Verseifung mit wäßriger Kalilauge.

0.304 g Sbst.: 0.0607 g C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

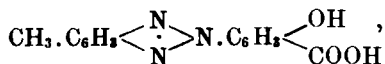
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 20.1. Gef. C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 19.97.

Zur Nitrierung löst man 15 g *p*-Toluolazosalicylsäure in 300 ccm konzentrierter Schwefelsäure und fügt unter Kühlung 6 g gepulverten Salpeter hinzu. Nach 48-stündigem Stehen gießt man auf Eis, filtriert den abgeschiedenen gelben Niederschlag ab und wäscht neutral.

Das erhaltene Produkt ist mit dem obigen identisch, meist allerdings durch geringe Mengen nicht nitrierter *p*-Toluolazosalicylsäure verunreinigt und besitzt daher nicht ganz scharfen Schmelzpunkt<sup>2)</sup>.

Daß es aber dasselbe Produkt ist, geht aus der Reduktion mit Hydrosulfit hervor, welche aus beiden Produkten die

*p*-Oxyphenyl-toluylen-triazolcarbonsäure,



ergibt.

Man löst 3 g der *o*-Nitrotoluolazosalicylsäure in 20 ccm Wasser und 12 ccm 5-prozentiger Kalilauge und reduziert bei Siedehitze durch allmähliche Zugabe von ca. 10 g trockenem Hydrosulfit. Die orange

<sup>1)</sup> Der Handelsfarbstoff Flavazol ist das Natriumsalz der *p*-Toluolazosalicylsäure. Man kann aus demselben durch Säure die *p*-Toluolazosalicylsäure abscheiden. Sie wurde mit dem oben beschriebenen Produkt als identisch befunden.

<sup>2)</sup> Der Handelsfarbstoff Persisch gelb (Geigy) wird nach dem beschriebenen Nitrierverfahren hergestellt (A. P. 431297 v. 1. 7. 90, Walter). Derselbe wurde mit unserem Produkt als identisch befunden. Er stellt daher das Natriumsalz der *o*-Nitrotoluolazosalicylsäure dar und ist demnach, entgegen den Angaben von Schultz (Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe) ein Mononitroderivat.

Diese Tatsache wird ebenfalls durch die Reduktion bestätigt, welche zur *p*-Oxyphenyltoluylen-triazolcarbonsäure führt.

Lösung entfärbt sich unter Abscheidung des allerdings noch ziemlich stark gefärbten Natriumsalzes des Triazolderivates. Man kann das erhaltene Natriumsalz mit Säure zerlegen, besser ist es aber, um störende Schwefelausscheidungen zu verhindern, dasselbe zunächst aus verdünnter Lauge umzukristallisieren, gut auszuwaschen (es ist im kalten Wasser sehr wenig löslich) und erst dann durch Säure zu zersetzen. Man krystallisiert nun aus Alkohol oder Eisessig um, in denen es ziemlich schwierig löslich ist und erhält es so in weißen Nadeln vom Schmp.  $276^{\circ}$  (unter Bräunung und geringer Zersetzung).

0.1685 g Sbst.: 0.385 g  $\text{CO}_2$ , 0.0635 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1814 g Sbst.: 26.2 ccm N ( $17^{\circ}$ , 713 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ . Ber. C 62.55, H 4.08, N 15.62.

Gef. » 62.31, » 4.18, » 15.70.

Daß wirklich das Triazolderivat und nicht das Azimidoxyd gebildet wurde, geht nicht nur aus der Analyse hervor, sondern wird noch durch die Tatsache bestätigt, daß durch Einwirkung von Zinnchlorür keine Veränderung erfolgt.

Das Acetylprodukt stellt man in gewohnter Weise mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dar. Es ist bedeutend leichter in Alkohol löslich wie das Ausgangsprodukt. Man krystallisiert aus verdünntem Alkohol und erhält es so in feinen, weißen Nadeln vom Schmp.  $198^{\circ}$ .

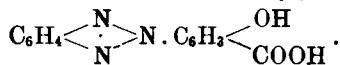
0.1517 g Sbst.: 19.5 ccm N ( $17^{\circ}$ , 713 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ . Ber. N 13.50. Gef. N 13.96.

#### Reduktion der *o*-Nitrobenzolazosalicylsäure.

Die Reduktion der *o*-Nitrobenzolazosalicylsäure, die in alkalischer Lösung mit Hydrosulfit genau nach dem obigen Verfahren ausgeführt wurde, führte zur bereits bekannten

*p*-Oxyphenylphentriazol-carbonsäure<sup>1)</sup> (Salicylsäurephentriazol),



Auch hier wurde die Zusammensetzung durch eine Analyse kontrolliert:

0.1429 g Sbst.: 21.4 ccm N ( $16^{\circ}$ , 720 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.52.

Zürich, Chem.-techu. Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Elbs und Keiper, Journ. für prakt. Chem. 1903, 583.