

204. A. L w o f f: Über eine Reaktion zwischen Diazokörpern und Azofarbstoffen.

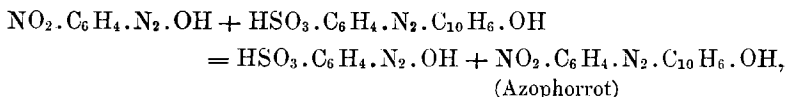
[Mitteilung aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 26. März 1908.)

Die Wanderung der Diazogruppe hat durch P. Griess¹⁾, V. Meyer²⁾, Zincke³⁾, H. Goldschmidt⁴⁾, von Pechmann⁵⁾, Schraube⁶⁾ und andere eingehende Bearbeitung gefunden.

Keine Berücksichtigung hat bisher die nur in der Technik wohl bekannte Beobachtung gefunden, daß Diazoverbindungen unter gewissen Bedingungen in Azofarbstoffe substituierend einzutreten vermögen unter Verdrängung von Diazoresten.

Dieser Vorgang mußte der von P. Griess⁷⁾ beobachteten Bildung von Phenoldisazobenzol aus *p*-Oxybenzoesäure unter Eliminierung der Carboxylgruppe entsprechen. Wie im letzten Fall unter Kohlensäureausscheidung der Diazokörper sich bildet, so entsteht z. B. bei Behandlung von *p*-Benzolsulfonsäureazo- β -naphthol mit diazotiertem *p*-Nitranilin unter Eliminierung der Gruppe $\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2$ das *p*-Nitrobenzolazo- β -naphthol:



Eingehender wurden bis jetzt die Reaktionen von diazotiertem *p*-Nitranilin und *o*-Chlor-*p*-nitranilin auf *p*-Benzolsulfonsäureazo- β -naphthol studiert.

Experimentelles.

1. *p*-Benzolsulfonsäure-azo- β -naphthol und *p*-Nitro-diazobenzol.

3.5 g (ca. 2 Mol.) *p*-Nitranilin wurden in 30 ccm Wasser + 6 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.18 unter Kochen gelöst und unter gutem Umrühren abgekühlt, so daß sich *p*-Nitranilinchlorhydrat in kleinen Krystallen abschied. Nach Zugabe von 25 g Eis wurde mit

¹⁾ Diese Berichte **15**, 2190 [1882].

²⁾ Diese Berichte **14**, 2447 [1881]; **21**, 15 [1888].

³⁾ Zincke und Jaenke, diese Berichte **21**, 548 [1888].

⁴⁾ H. Goldschmidt und Molinari, diese Berichte **21**, 1016 und 2557 [1888]; **24**, 2317 [1891].

⁵⁾ Diese Berichte **24**, 3255 [1891].

⁶⁾ Schraube und Fritsch, diese Berichte **29**, 287 [1896].

⁷⁾ Ann. d. Chem. **137**, 86; diese Berichte **9**, 628 [1876].

13 ccm doppeltnormaler NaNO_2 -Lösung diazotiert und die überschüssige Salzsäure mit 7.5 g Natriumacetat abgestumpft. Das Ganze wurde zu 4 g (ca. 1 Mol.) *p*-Benzolsulfonsäureazo- β -naphthol zugegeben, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Der Körper war nach Schmelzpunkt 245—246°, Abwesenheit von Schwefel und seinen anderen Eigenschaften identisch mit Azophorrot.

2. *p*-Benzolsulfonsäure-azo- β -naphthol und *o*-Chlor-*p*-nitro-diazobenzol.

5 g *o*-Chlor-*p*-nitranilin wurden in 50 g Eisessig gelöst, mit 2 g NaNO_2 diazotiert und dazu 20-prozentige Salzsäure bis zur klaren Lösung zugesetzt. Das Ganze wurde mit 5 g *p*-Benzolsulfonsäureazo- β -naphthol versetzt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und das Gemisch auf dem Wasserbad 1—2 Stunden digeriert. Es entstand ein in Natronlauge unlöslicher Farbstoff, der abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen und der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen wurde. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wurde der Schmelzpunkt zu 279° gefunden. Schwefel war in dieser Substanz nicht vorhanden. Der Schmelzpunkt von $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_3 \text{Cl} \text{N}_2$. $\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$ ist 280°.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 10.85, N 12.84.
Gef. » 10.33, 10.74, » 13.18, 13.32.

Die Untersuchung, insbesondere über den Verbleib der verdrängten Gruppe der Azofarbstoffe, wird fortgesetzt.

Jena, März 1908.

205. C. Willgerodt: Drei Vorlesungsversuche zur Darstellung von Jodidchloriden, Jodo- und Jodiniumverbindungen.

(Eingegangen am 24. März 1908.)

1. Erzeugung von Phenyljodidchlorid aus Jodbenzol.

Die Innenwand eines mit Chlor gefüllten Zylinders begießt man ringsum mit einer Lösung von Jodbenzol in Chloroform, so daß die herabfließende Flüssigkeit den größten Teil der Innenfläche des Gefäßes benetzt. Augenblicklich addiert sich das Chlor zum Jodbenzol, und es gewährt das Überwachsen der Zylinderwand mit den Krystallen des Phenyljodidchlorids einen prächtigen Anblick. Ähnlich, aber noch