

Zum Vergleich wurde schließlich *p*-Tolyl-glyoxyläthylester nach Bouveault (a. a. O.) dargestellt und in sein Phenylhydrazon verwandelt. Das Präparat schmolz bei 94°, das Verseifungsprodukt bei 142°; auch zeigten Mischungen der zusammengehörigen Proben keine Schmelzpunktserniedrigungen.

Greifswald, Chemisches Institut.

### 81. Carl Bülow: Über die besonderen Reaktionen der Diazoverbindung der [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-salicylsäure.

(Experimentell mitbearbeitet von K. Haas.)

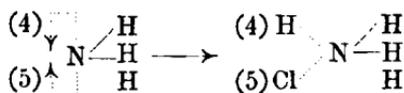
[Bericht aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. Februar 1911.)

Eine Reihe von nicht publizierten Beobachtungen hatten mich im Jahre 1898 veranlaßt, den Satz aufzustellen<sup>1)</sup>, daß sich ganz allgemein die verwässerten Diazoverbindungen der [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-Kombinationen durch Zusatz genügender Mengen sodaalkalischer oder acetathaltiger Lösungen intensiv blau färben. Diese »Regel« wurde in den »Berichten« zum erstenmal bestätigt durch die Untersuchung Bülows<sup>2)</sup> über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und später wiederholt durch Bülow und Busse<sup>3)</sup>.

Neuerdings haben wir nun nach dem im experimentellen Teil angegebenen Verfahren das ziegelrote, krystallinische, salzsaure Salz der Diazoverbindung der amphoteren [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-salicylsäure dargestellt.

So wie beim Übergang des dreiwertigen Ammoniak-Stickstoffatoms durch die Einwirkung von Säuren seine vierte und fünfte Valenz, welche ich die Kryptovalenzen des Stickstoffs nennen will<sup>4)</sup>, dem Schema



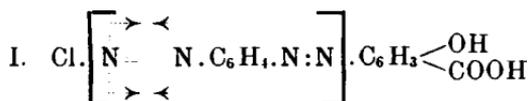
<sup>1)</sup> C. Bülow, Chem. Technologie der Azofarbstoffe, Band II, S. 397. Leipzig 1898.

<sup>2)</sup> C. Bülow, B. 33, 197 [1900].

<sup>3)</sup> Bülow und Busse, B. 39, 2464, 3866 [1906].

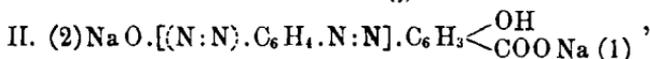
<sup>4)</sup> Bülow und v. Sicherer, B. 34, 3920 [1901].

gemäß zum Ausdruck kommen und den Übergang der einen Form in die andere darstellen, ebenso erteile ich dem genannten Diazoniumsalz die rationelle Formel



Fügt man eine geringe Menge dieser Verbindung zu einer verdünnten, eiskalt gehaltenen Natriumcarbonatlösung, so wird sie sofort tiefblau. Die Farbe hält sich bei guter Kühlung länger als 2 Stunden, dann wird sie langsam unrein und geht schließlich in ein nicht schönes, relativ schwaches Braun über. Es ist bemerkenswert, daß diese Reaktion durch Bicarbonat nicht hervorgerufen wird, daß auch das sonst dafür brauchbare Natriumacetat in diesem Fall seine Wirkung versagt, und daß verdünnte Ätzlauge das Salz mit gelber bis gelbbrauner Farbe lösen.

Wenn wir nun bedenken, daß die dem Diazoniumsalz zugrunde liegende [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-salicylsäure sowohl durch Natriumcarbonat als auch durch Natriumbicarbonat in das gleiche wasserlösliche Mononatriumsalz umgewandelt wird, so ist zunächst zu schließen, daß weder die Carboxyl-, noch die Hydroxylgruppe des »Komponenten« an der auffallenden Blaufärbung beteiligt sind, und zweitens, daß nicht das primäre, sondern erst das stärker alkalisch wirkende, sekundäre Natriumcarbonat das Diazoniumchlorid der amphoteren Muttersubstanz zerlegt, um nun unter Lösung der Kryptovalenzen das phenolisch-labile blaue Salz der normalen Diazoverbindung,



zu bilden.

Leitet man in diese Lösung Kohlensäure ein<sup>1)</sup>, so verschwindet die charakteristische Färbung, um einer schwach gelbbraunen Platz zu machen. Das bedeutet aber keineswegs Zerstörung der Diazoverbindung, denn die so behandelte Lösung verbindet sich ebenso leicht wie die blaue mit R-Salz zu einem schön rotviolett färbenden substituierten Diazofarbstoff.

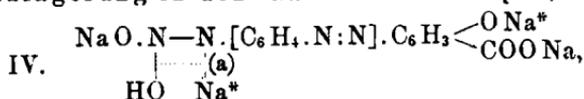
Durch Kohlensäure ist das blaue Salz II in das bräunlichgelbe (2)-hydroxy-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure Natrium:



<sup>1)</sup> Ein stehen gebliebenes Kontrollpräparat bleibt während dieser Zeit völlig unverändert.

umgewandelt worden. Die Hydroxylgruppe selber ist also in die Zahl der »phenolischen Komponenten«, deren Azosalkalisalze anders gefärbt sind als die freien *aci*-Säuren, aufzunehmen.

Das eben beschriebene Verhalten des Diazoniumchlorids der  $\{NH_2, -p\text{-Phenylendiamin-azo}\}$ -salicylsäure steht in vollem Einklang mit den Erscheinungen, die sich abspielen, wenn man in eine eiskalt gehaltene, stark verdünnte Natronlauge eine kleine Menge des Salzes I einträgt: Von Blaufärbung keine Spur! Dagegen wird die Lösung gelb, sieht nun etwa aus wie die des Bisalkalisalzes der obigen Azosalicylsäure unter den gleichen Umständen und gibt höchst bezeichnenderweise, mit sodaalkalischem R-Salz zusammengebracht, nicht das charakteristische Violetrot der (1)-Salicylsäure-(2)-R-Salz-Kombination des *p*-Phenylendiamins. Folglich muß man annehmen, daß unter der Einwirkung des Ätzalkalis — ganz ähnlich dem Verhalten des *p*-Nitro-diazobenzols — sich die freie, normale, aktive Diazoverbindung durch Na.OH-Anlagerung in den inaktiven Isokörper,



umgewandelt hat.

Leitet man in die gelbe Lösung dieses Körpers Kohlensäure ein, so ist — rein theoretisch — zu fordern, daß nicht nur das Natriumatom der salicylischen Phenolgruppe abgespalten wird, sondern auch dasjenige, welches durch eine der drei Hauptvalenzen an das primäre Stickstoffatom (a) gebunden ist. In diesem Moment treten, da nun das Ätzalkali seine Wirkung verloren hat, unter Wasserabspaltung die bis dahin getrennten Hauptvalenzen (3) und (3') der Isodiazoverbindung unter Bildung des normalen Azohydroxyds zusammen.

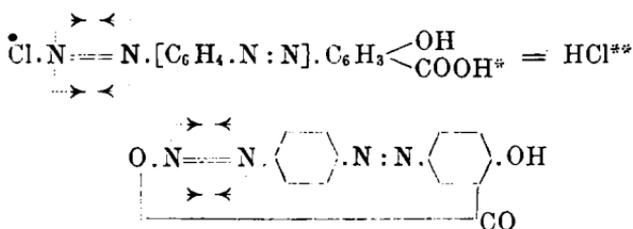
Dieser Theorie entspricht das Experiment, denn wenn durch eingeleitete Kohlensäure die überschüssige Lauge und die beiden Metallatome\*\* weggenommen worden sind, so entsteht die blaue Lösung (!) der Verbindung II und weiterhin als Endprodukt das schwach gefärbte, freie, aktive diazo[*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure Natrium (III).

Stellt man den Versuch so an, daß man zur gelben, ätzalkalischen, nicht kuppelnden Isodiazolösung (IV.) R-Salz hinzufügt, so tritt durch Kohlendioxyd keine intermediäre Blaufärbung auf, da sich der Zwischenkörper II sofort mit dem in Lösung befindlichen Komponenten (R-Salz) zum tertiären Natriumsalz der (2)2-Naphthol-3.6-disulfosäure-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure-(1

vereinigt. Die Reaktionsflüssigkeit wird in diesem Fall also im geeigneten Moment violettrot.

Von ganz besonderem Interesse erscheint mir ferner das Verhalten des Diazoniumchlorids der [akt.  $\text{NH}_2$ -*p*-Phenylendiaminazo]-salicylsäure gegen destilliertes Wasser zu sein.

Suspendiert man das am besten noch feuchte, ziegelrote Chlorhydrat in kaltem Wasser, so löst es sich mit braunroter Farbe. Dann scheidet sich, wie im experimentellen Teil genauer beschrieben ist, ein schwarzbraunes, in Wasser und den gebräuchlichen Solvenzien unlösliches Pulver ab, welches ein inneres Diazoanhydrid ist. Es bildet sich aus dem Diazoniumchlorid durch Abspaltung von Salzsäure im Sinne der Gleichung:



Es ist der erste Repräsentant einer neuen Gruppe von Azobenzolderivaten, in welcher die *meta*-ständige Carboxylgruppe des einen Kernes mit der *para*-ständigen Diazoniumgruppe des zweiten, durch Sauerstoff als Zwischenglied verbunden ist. Das dadurch entstehende Ringgebilde enthält dreizehn einzelne Glieder.

Entsprechend der in ihr enthaltenen Diazoniumgruppe  $\cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot$

verpufft die Substanz bei höherer Temperatur lebhaft und verbrennt angezündet unter schlangenartigen Bewegungen und Bildung sehr voluminöser Kohle. Eiskalte Bicarbonatlösung spaltet die Anhydridbindung nicht, Soda nur äußerst langsam und unvollkommen, wie man aus der geringen Intensität der auftretenden Blaufärbung ersieht. Sehr energisch wirkt dagegen — schon bei  $0^\circ$  — verdünnte Ätzelauge. Das braunschwarze Pulver löst sich darin sofort mit gelber Farbe auf. Dabei bildet sich das Natriumsalz der inaktiven Isodiazoverbindung, welche durch Kohlensäure, wie beschrieben, in die aktive, kombinationsfähige, blaue Form übergeht.

Abweichend von diesen Reaktionen ist das Verhalten des Diazonium-carboxyanhydrids gegen Piperidin. Es löst sich in ihm selbst bei niedrigerer Temperatur spielend leicht mit gelber Farbe auf. Versetzt man dann die Lösung mit Wasser und leitet Kohlen-

säure im Überschuß ein, so fällt ein krystallinischer Körper aus, den ich seiner Eigenschaften wegen als eine wahre Piperidin-Kombination anzusehen geneigt bin. Entsprechend verhält sich das Diazoniumchlorid gegen diese Base. Eingehende Versuche über diese neue Reaktion sind im Gange.

Was endlich unsere Untersuchungen über die Kupplungsprodukte der Diazoniumverbindung der [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenyldiamin-azo]-salicylsäure mit 1.3-Ketocarbonsäureestern, deren Verhalten und Umsetzungen anbetrifft, so kann ich im Interesse der Kürze dieses Berichtes auf den experimentellen Teil verweisen; denn nach dieser Richtung hin sind nur bekannte Reaktionen zu besonderen Zwecken ausgebaut worden, die den Beweis erbringen, daß gemischte Diazokombinationen des *p*-Phenyldiamins mit einem aliphatischen und einem aromatischen Komponenten tinteil beachtenswerte substantive Diazofarbstoffe liefern.

#### Experimenteller Teil.

##### [Acet-*p*-phenyldiamin-azo]-salicylsäure.

15 g Acet-*p*-phenyldiamin wurden in 220 ccm Wasser und 55.5 g Salzsäure (D. 1.19) gelöst und nach bekanntem Verfahren mit 30 ccm einer 25-prozentigen Lösung käuflichen Natriumnitrits diazotiert. Das Ende der Einwirkung kann man mit aller Schärfe durch folgende Reaktion erkennen: Man taucht einen etwa 1 ccm breiten Streifen gewöhnlichen starken Schreibpapiers ungefähr 20 Sekunden lang 2 ccm tief in eine 1-prozentige Jodkaliumlösung, zieht ihn dann heraus und schleudert überschüssig anhaftende Flüssigkeit ab. Nun taucht man einen Glasstab in die zu kontrollierende Flüssigkeit, legt ihn flach auf den trocknen Teil des Streifens und fährt mit ihm schnell bis zum Ende des nassen. Erscheint ganz unmittelbar darauf, also nicht erst nach Ablauf von 5, 6 oder mehr Sekunden, das jodkalium-nasse Ende scharf abgesetzt blau, so ist die Diazotierung des Amins beendet. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, Amine mit nur einem Fehler von + 0.2 % zu diazotieren und umgekehrt Natriumnitritlösungen für Diazotierungszwecke einzustellen, wenn man genau abgewogene Mengen des dafür in großer Reinheit herstellbaren Acet-*p*-phenyldiamins anwendet. Zur Kontrolle läßt man die geprüfte Diazolösung bei 0° weitere 7 Minuten stehen und wiederholt dann die oben beschriebene Reaktion, da es Amine gibt, die längere Zeit gebrauchen, um die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure zu verschlucken. Acet-*p*-phenyldiamin zeigt nach dieser Richtung hin ein geradezu ideales Verhalten und kann als Übungsbeispiel für das chemische Praktikum dringend empfohlen werden.

Die fertige Diazoniumsalzlösung läßt man sodann einlaufen in eine kalt gehaltene Lösung von 14 g Salicylsäure und 50 g Soda in 150 ccm Wasser. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des sauren Natriumsalzes der Kombination:  $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N}] \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{COONa}$  in hellgelben Blättchen. Die Kupplung mit Phenol-*o*-carbonsäure verläuft unter den obwaltenden Umständen, allerdings unter Bildung eines reinen Endproduktes, nur sehr langsam, da nach 12-stündigem Stehenlassen im Eisschrank noch reichliche Mengen nicht in Reaktion getretener »Diazolösung« nachzuweisen waren. Das geschieht auf folgende Weise: Man bringt 5—6 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf ein kleines Uhrglas; fügt zum »Aussalzen« des schon gebildeten Farbstoffes eine kleine Menge fein gepulverten Natriumchlorids hinzu und bringt, nach gutem Durchrühren, das Ganze auf Filtrierpapier. Etwa vorhandene kleine Mengen vom Diazoniumsalz gehen mit in den farblosen Auslauf. Betupft man ihn mit stark sodaalkalischer R-Salzlösung (2-Naphthol-3.6-disulfosäure), so beweist das Auftreten eines roten Fleckes entweder, daß die gewollte Reaktion noch nicht ihr Ende erreicht hat, oder daß eine ungenügende Menge des »Komponenten« zur Anwendung gebracht wurde. Um die Kupplung zu beschleunigen, fügt man zur Flüssigkeit soviel 30-prozentige Natriumlauge, bis auch die phenolische Hydroxylgruppe der Salicylsäure abgesättigt ist. Dadurch geht das ausgeschiedene, oben charakterisierte Natriumsalz der Kombination mit rotbrauner Farbe in Lösung, und fünf Minuten später läßt sich kein Diazosalz mehr nachweisen.

Aus der alkalischen Lösung fällt man die [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure durch verdünnte Salzsäure in schmutzig-grauvioletten Flocken aus. Sie wird aus der heißen Flüssigkeit abgenutscht, zweimal für die Analyse aus ca. 80-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert und dann bei 70° getrocknet. Die Verbindung bildet mikroskopisch kleine, schief abgeschnittene, dunkelgelbe bis braune, durchscheinende Prismen, die bei 225° zu sintern anfangen und bei 235° schmelzen.

[Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, sehr schwer in Benzol, schwer in Chloroform, etwas besser in Äther, nur mäßig gut in Paraldehyd, sehr leicht mit braungelber Farbe in siedendem Alkohol und Aceton und ganz besonders gut in Pyridin. Die mit Wasser verdünnte Lösung ist schön gelb; der Farbstoff scheidet sich aus ihr selbst durch Einleiten von Kohlensäure nicht aus, das Pyridinsalz ist also eine relativ beständige Substanz. Diesem Verhalten entsprechend, löst sich die Verbindung auch in den verdünntesten Bicarbonatlösungen auf; Essigsäurezusatz scheidet sie wieder ab.

0.1068 g Sbst.: 0.2276 g CO<sub>2</sub>, 0.0447 g H<sub>2</sub>O. — 0.1236 g Sbst.: 15.3 ccm N (22°, 735 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 60.20, H 4.34, N 14.04.

Gef. » 58.12, » 4.68, » 13.86.

Das Mononatriumsalz der [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure entsteht, wenn man die Säure in möglichst wenig heißer, konzentrierter Natriumcarbonatlauge auflöst. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz aus. Es wird scharf abgenutscht und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Für die Analyse krystallisierten wir es noch zweimal aus Wasser um. Dabei sind große Verluste unvermeidlich. Man trocknet die Verbindung im Vakuumexsiccator. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Paraldehyd, nicht in Benzol und Chloroform und bildet schmutzig-gelbgrüne, kleine Blättchen.

0.1973 g Sbst.: 0.0379 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1893 g Sbst.: 0.0357 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Na + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Na 6.42. Gef. Na 6.23, 6.12.

Krystallisiert man das [acet-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure Natrium aus 80-prozentiger Essigsäure um, so erhält man beim Erkalten schöne, glänzende, gelbe Blättchen, die nicht, wie man wohl hätte erwarten können, die freie Säure darstellen, sondern ein saures Natriumsalz von der Zusammensetzung: C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Na[C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Während das normale Salz sehr leicht und die »Azo-salicylsäure« sehr schwer in Wasser löslich sind, nimmt jenes in dieser Beziehung eine Mittelstellung zwischen beiden ein. Fügt man 1/10-n. Salzsäure hinzu, so scheidet sich die [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure aus der rein gelben Lösung in schmutzig-braunroten Flocken ab.

0.2014 g Sbst.: 0.0148 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2022 g Sbst.: 0.0138 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Na[C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Ber. Na 2.48. Gef. Na 2.38, 2.21.

#### [*p*-Amido-anilin-azo]-salicylsäure.

Die Verseifung der [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure gelingt durch längeres Kochen mit 20-prozentiger Natronlauge, besser aber noch, wenn man je 9 g Substanz mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei wird die zuerst tief gelbbraune Lösung um eine Nuance gelber, und wenn man eine Probe mit dem 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fachen Volumen Wasser verdünnt, so schlägt die Farbe langsam nach blaurot um. Dann gießt man die Reaktionsflüssigkeit in 250 ccm Wasser und Eis. Dabei scheidet sich ein brauner Körper aus. Man läßt ihn absetzen, dekantiert, wäscht ihn noch ein paarmal auf gleiche Weise mit Wasser und filtriert endlich den Farbstoffschlamm durch ein gehärtetes Filter. Ausbeute 7 g. Dieses Präparat ist jedoch nicht die freie Amidoazoverbindung, denn es enthält noch festhaftende Schwefelsäure. Krystallisiert man es aus Eisessig um, so erhält man ein feines, körniges, braunes Pulver. Zuweilen fällt beim Verdünnen der konzentrierten

schwefelsauren Lösung ein blauvioletter Körper aus, der in Eisessig viel schwerer löslich ist als der braune, gereinigt indessen dieselbe Zusammensetzung hat.

0.1128 g Sbst.: 0.2116 g CO<sub>2</sub>, 0.0422 g H<sub>2</sub>O. — Mit Bleichromat: 0.1121 g Sbst.: 0.2101 g CO<sub>2</sub>, 0.0390 g H<sub>2</sub>O.

[C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. C 50.98, H 3.92.  
Gef. » 51.16, 51.11, » 4.18, 3.89.

Erwärmt man das vorstehend beschriebene Sulfat mit konzentrierter Sodalösung, so scheidet sich beim Erkalten ein Brei des [*p*-amido-anilin-azo]-salicylsauren Natriums ab. Es wurde für die Analyse 5 Mal aus möglichst wenig Wasser, in dem es mit rein gelber Farbe leicht löslich ist, umkrystallisiert. Leitet man in seine wäßrige Lösung Kohlendioxyd ein, so scheidet sich langsam ein flimmerndes, saures Natriumsalz ab. Diese Erscheinung erklärt die Tatsache, daß jenes umkrystallisierte Salz bei der Analyse etwa 0.4% zu wenig Natrium ergab.

0.2269 g Sbst.: 0.0549 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Na. Ber. Na 8.25. Gef. Na 7.84.

Versetzt man die wäßrige Lösung dieses Natriumsalzes mit Essigsäure, so fällt die amphotere Base in schmutziggroenen Flocken aus. Sie löst sich in heißer verdünnter Salzsäure mit blauroter Farbe. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-salicylsäure in schönen, langen, bräunlich-gelben Nadeln fast vollständig ab, da die Mutterlauge kaum mehr gefärbt ist.

[NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-salicylsäure löst sich nicht in Benzol und Chloroform, schwer in Essigester, besser in Aceton und Alkohol und spielend leicht in Pyridin. Aus der gelben, stark mit Wasser verdünnten Lösung fällt Kohlensäure die amphotere Base nicht. Das gelbe Pyridinsalz gewinnt man, wenn man die konzentrierte Lösung in Pyridin vorsichtig — bis zur beginnenden Trübung — mit Ligroin versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt das Salz, sich in mikroskopisch derben, gezackten, zu Büscheln vereinigten Stengeln abzuscheiden, die sich nur zum Teil in siedendem Wasser lösen. Für die Analyse wurde die »Azosalicylsäure« aus Eisessig umkrystallisiert: Schmutzig-graugrünes Pulver, das sich bei 232° zersetzt.

0.1104 g Sbst.: 0.2470 g CO<sub>2</sub>, 0.0395 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 60.70, H 4.26.

Gef. » 61.00, » 4.00.

Die Diazoniumverbindung der [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-salicylsäure.

2.55 g feinst verriebene [NH<sub>2</sub>-*p*-Phenylendiamin-azo]-salicylsäure werden in 250 ccm warmen Wassers suspendiert. Während man die Aufschwemmung sehr kräftig rühren läßt, bringt man den

Amidoazofarbstoff durch Zusatz von  $7\frac{1}{2}$  ccm 10-prozentiger Kalilauge in Lösung und fügt, nachdem man vorher die tiefgelbe Flüssigkeit filtriert hat, bei etwa  $18^\circ$  aus einer Mohrschen Bürette tropfenweise 22 ccm reine Salzsäure hinzu. Dadurch wird zunächst die gelöste Verbindung in allerfeinster Form als schlammig-flockige, graugrüne Masse ausgeschieden und dann in das etwas dichtere, schmutzig-rotbraune, nicht gelöste Chlorhydrat umgewandelt. Erst nach etwa 15 Minuten, wenn dieser Prozeß ganz abgelaufen ist, gibt man langsam eine Lösung von 0.75 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser hinzu, wobei die Temperatur am besten bei  $20-25^\circ$  (!) gehalten werden soll. In diesem Falle verläuft die Reaktion schnell, und nach kurzer Zeit beginnt sich das Chlorid der Diazoniumverbindung der  $[\text{NH}_2\text{-}p\text{-Phenylendiamin-azo}]$ -salicylsäure in kleinen, ziegelroten, zentrisch gruppierten Nadelchen auszuschcheiden. Es wird abgenutscht und mit kalter 4-prozentiger Salzsäure gewaschen.

Zur Umwandlung in das recht beständige schwarze Anhydrid suspendiert man bei niederer Temperatur das noch feuchte Chlorid in 200 ccm Wasser und läßt das Ganze 4 Stunden langsam rühren. Die Reaktion ist vollendet, wenn der Auslauf eines auf Filtrierpapier gebrachten Tropfens, mit 1-prozentiger R-Salzlösung betupft, keine oder nur eine schwache, schnell verschwindende Blaufärbung gibt. Dann filtriert man das schwarzbraune, aus Mikrokügelchen bestehende Pulver ab, wäscht es zuerst sorgfältig mit viel kaltem Wasser, dann mit Alkohol, in welchem sich etwa noch vorhandene Reste des Diazoniumchlorides lösen, nun wieder mit Wasser, darauf mit Alkohol und endlich mit Äther. Das so gereinigte Präparat wird an der Luft oder im evakuierten Exsiccator getrocknet. Es bildet ein braunschwarzes Pulver, welches sich in Äther, Alkohol, Chloroform, Essigester und in anderen gewöhnlichen Solvenzien nicht löst, dagegen sehr leicht mit schwach braungelber Farbe in verwässertem Pyridin. Die Base hat die Anhydridbindung aufgespalten und der Farbe nach das freie diazoniumhydroxyd-salicylsäure Pyridinsalz, nicht etwa die Isodiazoverbindung, gebildet; denn die Lösung zersetzt sich ziemlich leicht unter Bildung von Stickstoffschaum; einige Tropfen Soda färben sie vorübergehend schmutzig-blau, und endlich erzeugt R-Salzzusatz momentan den violettroten (1)-Salicylsäure-(2)-2-naphthol-3.6-disulfosäure-Diazofarbstoff des *p*-Phenylendiamins.

Das »Diazonium-anhydrid« verpufft, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, bei  $132^\circ$ , manchmal aber auch schon bei  $130^\circ$ , wobei dann der Inhalt hoch herausgeschleudert wurde. Ein Platzen des Röhrchens haben wir dabei nicht beobachtet.

0.1056 g Sbst.: 0.2244 g CO<sub>2</sub>, 0.0319 g H<sub>2</sub>O. — 0.1321 g Sbst.: 24.0 ccm N (16°, 738 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 58.17, H 2.98, N 20.93.  
Gef. » 57.96, » 3.37, » 20.84.

(2)-Acetessigester-[azo-*p*-Phenylendiamin-azo]-salicylsäure.

Löst man das aus 6 g Sulfat des Amidoazofarbstoffes gewonnene, abfiltrierte und gewaschene ziegelrote Diazoniumchlorhydrat in 150 ccm 96-prozentigen Alkohols auf und gießt die rotbraune Lösung zu einem Gemisch von 2.6 g Acetessigester in 10 ccm Weingeist und 8 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser, so vollzieht sich die Kupplung im Laufe einer Stunde. Wenn man im Laufe dieser Zeit 50 ccm Wasser in kleinen Portionen und unter gutem Rühren so hinzugefügt, daß keine Trübung der Flüssigkeit auftritt, scheidet sich dabei das Kombinationsprodukt in gelbbraunen Nadelchen ab. Ausbeute 6 g. Vereinigt man die Komponenten in sodaalkalischer Lösung zusammen, so scheidet sich sein Natriumsalz in schmutziggelben, durchscheinenden Prismen ab. Das Präparat wurde für die Analyse zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Es schmilzt unter Zersetzung bei 236° zu einem dunkelrotbraunen Öl.

(2)-Acetessigester-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure löst sich nicht oder nur spurenweise in Ligroin, mäßig gut in Äther und Chloroform, schlechter in Benzol, besser in Essigester, leicht in siedendem, absolutem Alkohol, in Aceton und Eisessig und spielend leicht in Pyridin. Die letztgenannte gelbe Lösung kann man mit Wasser beliebig stark verdünnen. Kohlensäure zersetzt das Salz nicht, wohl aber Mineralsäure. Äußerst charakteristisch ist das Verhalten des gemischten Disazofarbstoffes gegen Piperidin, von dem es ungemein leicht mit orangeroter Farbe aufgenommen wird. Verdünnt man die Lösung, so schlägt die Nuance in ein viel blauerer Rot um, und leitet man dann Kohlensäure ein, so erhält man endlich eine gelbe Lösung, die der Piperidinlösung gleicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Kombination mit der Nuance von Eosin B. N. Sie fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus.

0.0998 g Sbst.: 0.2097 g CO<sub>2</sub>, 0.0420 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 57.30, H 4.52.  
Gef. » 57.31, » 4.71.

Das Natriumsalz der (2)-Acetessigester-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure-(1) löst sich nicht in Äther, Benzol und Ligroin, sehr schwer in Chloroform und Essigester, gut in siedendem Aceton und in Alkohol, leicht in Paraldehyd, sehr leicht in Pyridin, ebenso und dann immer mit rein gelber Farbe, in heißer, stark verdünnter Bicarbonatlauge und auch

in Natriumacetatlösung. Die Kombination färbt ungebeizte Baumwolle sowohl aus neutralem, als auch aus alkalischem Salzbad »und erschöpft dabei das Bad recht gut«, zieht auch auf Wolle und ergibt so dem Walkgelb ähnliche Färbungen.

(2)-3-Methyl-5-hydroxy-pyrazol-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure-(1).

Zu einer siedenden Lösung von 1.2 g (2)-Acetessigester-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure in 10 ccm Eisessig fügt man 0.3 g 60-prozentiges Hydrazinhydrat in 2 ccm desselben Lösungsmittels. Schon nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes in ganz kleinen, roten Krystallplättchen. Eine halbe Stunde später nutschts man ab, wäscht mit wenig kochendem Eisessig, dann mit Wasser und zuletzt mit Alkohol. Ausbeute 0.95 g. Einer weiteren Reinigung für die Analyse bedarf es nicht.

Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Der Disazofarbstoff ist in den gewöhnlich gebrauchten organischen Solvenzien kaum oder schwer löslich, auch nicht in Tetrachlorkohlenstoff, dagegen äußerst leicht mit orangegelber Farbe in Pyridin. Die Lösung kann man beliebig verdünnen und überschüssige Kohlensäure einleiten, ohne daß die ursprünglich angewandte Substanz ausgeschieden oder die Nuance verändert wird. Natronlaugezusatz bewirkt Farbenumschlag nach Blaurot. Übersättigt man sie dann mit Kohlendioxyd, so wird das ursprüngliche Orangegelb wieder hergestellt. Charakteristisch ist das Verhalten der Verbindung gegen Piperidin; sie ist darin außerordentlich leicht löslich. Beim Versetzen mit Wasser wird die Farbe azofuchsinrot und beim Einleiten von Kohlensäure orangegelb, ohne endliche Fällung.

Wir erhielten 3-Methyl-5-hydroxy-4-pyrazol-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure noch auf einem zweiten Wege, durch Verkuppung des Diazoniumsalzes der [*p*-Phenylendiamin-azo]-salicylsäure mit »3-Methyl-pyrazolon« in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat und drittens, wenn man an Stelle von Hydrazin Benzhydrazid anwendet und die eisessigsäure Reaktionsflüssigkeit 4 Stunden am Rückflußkühler kocht.

0.1059 g Sbst.: 0.2160 g CO<sub>2</sub>, 0.0394 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.70, H 3.80.

Gef. > 55.62, > 4.16.

(2)-1-Phenyl-3-methyl-5-hydroxy-4-pyrazol-[azo-*p*-phenylen-diamin-azo]-salicylsäure.

Nimmt man 3 g Acetessigester-Kombination in 20 ccm siedendem Eisessig auf, fügt 15 g Phenylhydrazin in 4 ccm desselben Lösungsmittels hinzu und erhitzt das Reaktionsgemisch 2 Stunden auf dem Wasserbade, so ist die Kondensation beendet. Die ausgeschiedenen roten Nadeln nutschts man ab,

wäscht sie mit Eisessig, zum Schluß mit Alkohol und krystallisiert das Produkt aus Nitrobenzol oder Eisessig um. Kleine, gruppierte, gebuckelte, ziegelrote Nadelchen vom Schmp. 272—273° (Aufschäumen).

Der gemischte Phenylpyrazolon-Salicylsäure-Disazofarbstoff löst sich in den gebräuchlichen Solvenzien nur schwer, etwas besser in Eisessig und gut in den organischen Basen mit orangeroter, in Piperidin mit blauroter Farbe. Seine sodaalkalische Lösung färbt ungebeizte Baumwolle bräunlich-orange. Die konzentriert-schwefelsaure Lösung ist prachtvoll blaurot.

0.1266 g Sbst.: 0.2916 g CO<sub>2</sub>, 0.0476 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 62.44, H 4.07.

Gef. » 62.82, » 4.21.

(2)-2'.4'-Acetessigester-dinitrophenyl-hydrizon-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure.

1.2 g Acetessigester-Kombination werden in 10 ccm Eisessig aufgenommen und mit der heißen Lösung von 0.6 g Dinitrophenylhydrazin versetzt. Fast momentan beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes. Man erwärmt die Reaktionsflüssigkeit noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade, saugt dann den dicken Krystallbrei ab, wäscht ihn mit Eisessig und zum Schluß mit Alkohol. Ausbeute 1.5 g. Die Substanz stellt ein Gewirr feiner Nadelchen dar, die unter Gasentwicklung bei 252—253° schmelzen.

Das Dinitrophenylhydrizon der Acetessigester-Kombination löst sich nicht in Ligroin, nur spurenweise in Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff, schlecht in Äther, nicht viel besser in Benzol und Chloroform, einigermaßen in Essigester, reichlicher in Aceton, absolutem Alkohol und Eisessig und leicht in Pyridin mit orangegelber Farbe. Die Lösung läßt sich ohne Änderung verwässern, das »Hydrizon« durch Kohlensäure nicht ausfällen. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Piperidin. Der sonst so schwer lösliche Körper zerfließt darin geradezu. Die Lösung ist zuerst tief bläulichrot, nach einiger Zeit, schnell beim Erhitzen, wird sie orange.

0.1011 g Sbst.: 0.1936 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 51.92, H 3.80.

Gef. » 52.22, » 4.07.

Die (2)-1-[2'.4'-Dinitrophenyl]-3-methyl-5-hydroxy-4-pyrazol-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure-(1) wird erhalten, wenn man vorstehendes Hydrizon 4 Stunden mit 7 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten auskrystallisierten, hellziegelroten Nadelchen werden mit Eisessig, dann mit Alkohol gewaschen, bei 70° getrocknet und direkt verbrannt. Die Verbindung schmilzt bei 202—203° ohne Gasentwick-

lung. Sie löste sich — zum Teil im Gegensatz zum Hydrazon — nur sehr schlecht in Äther und Schwefelkohlenstoff, ziemlich gut in Aceton und Essigester, gut in Benzol und Chloroform, besonders leicht mit oranger Farbe in Pyridin, doch scheidet sich bei starkem Verdünnen Substanz aus, und endlich blutrot und mit äußerster Leichtigkeit in Piperidin. Leitet man in die mit Wasser versetzte Lösung Kohlensäure, so wird sie zuerst orange und trübt sich dann unter Ausscheidung von Substanz.

0.1014 g Sbst.: 0.1934 g CO<sub>2</sub>, 0.0292 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 51.88, H 3.00.

Gef. » 52.03, » 3.22.

(2)-3-Methyl-5-hydroxy-isoxazol-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure-(1).

Erhitzt man 1.6 g Acetessigester-Kombination, 0.2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.6 g Natriumacetat mit 20 ccm Eisessig und 6 ccm Wasser drei Stunden zum Sieden, so fällt das Kondensationsprodukt als braunes Pulver aus. Es wird zuerst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und für die Analyse aus viel Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 243—244°.

Der Disazofarbstoff löst sich schwer in Äther, Benzol und Chloroform, etwas besser in Aceton und Essigester, mäßig gut in Amylalkohol, leicht in Acetessigester und Essigsäureanhydrid, sehr leicht in stark verdünntem Pyridin. Die orange Lösung wird durch Zusatz von etwas Kalilauge blutrot. Besonders leicht aber wird die Verbindung (gleichfalls mit blutroter Farbe) aufgenommen von wäßrigem Piperidin. Durch Einleiten von Kohlensäure schlägt die Nuance nach orange um. Den gleichen Farbenton hat ihre Lösung in 5-prozentiger Bicarbonatlösung, aus der man ungebeizte Baumwolle waschecht färben kann.

0.1108 g Sbst.: 0.2237 g CO<sub>2</sub>, 0.0336 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 55.40, H 3.54.

Gef. » 55.06, » 3.60.

(2)-1-Carbamido-3-methyl-5-hydroxy-pyrazol-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure-(1).

Die Lösung von 1.2 g Acetessigester-Kombination in 50 ccm Eisessig wird versetzt mit 0.4 g Semicarbazidchlorhydrat und 0.5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser und 3 Stunden lang gekocht. Die bereits nach kurzer Zeit ausfallende Substanz ist, wie eine orientierende Stickstoffbestimmung ergab, ein Gemenge von (2)-Acetessigester-semicarbazon-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure-(1) mit (2)-1-Carbamido-3-methyl-5-hydroxy-pyrazol-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-salicylsäure. Letzteres erhält man rein, wenn man länger zum

Sieden erhitzt und zum Schluß das Präparat für die Analyse aus viel Eisessig umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt über 280°.

Das Carbamidopyrazolderivat ist praktisch nicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton und Schwefelkohlenstoff, sehr schlecht in Alkohol, schwierig in Eisessig, ziemlich gut in reinem, besser mit oranger Farbe in verdünntem Pyridin und am leichtesten blutrot in wäßrigem Piperidin. Leitet man in diese Lösung Kohlensäure, so wird sie auch orange, Farbstoffausscheidung findet aber nicht statt. Färbung in konzentrierter Schwefelsäure: prachtvoll blautrot.

0.1007 g Sbst.: 0.1938 g CO<sub>2</sub>, 0.0315 g H<sub>2</sub>O. — 0.0987 g Sbst.: 20.8 ccm N (22°, 736 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>7</sub>. Ber. C 52.77, H 3.66, N 23.91.  
Gef. » 52.50, » 3.55, » 23.63.

## 82. Th. Zincke und P. Jörg: Über 1.4-Amino-thiophenol III<sup>1)</sup>.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg].

(Eingegangen am 25. Februar 1911).

Oxydation des 1.4-Aminophenyl-methyl-sulfids.

Das 1.4-Aminophenyl-methyl-sulfid liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in guter Ausbeute einen Farbstoff, der sich in schwarz-violetten, metallisch glänzenden Blättchen abscheidet; in Alkohol ist er mit tief blauer Farbe löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl; er stellt das salzsaure Salz einer Base dar, welche durch Ammoniak in Freiheit gesetzt werden kann und sich in dicken, braunroten Flocken ausscheidet. In dieser Form ist die basische Verbindung ziemlich haltbar, beim Trocknen oder in Lösung tritt rasch Zersetzung ein. Das salzsaure Salz ist dagegen in trockenem Zustand recht beständig, feucht zersetzt es sich langsam, in Berührung mit Säuren tritt Zersetzung ein. Anwesenheit von viel Salzsäure verhindert seine Bildung.

Von Zinnchlorür wird der Farbstoff rasch und leicht in das Salz einer farblosen Base von der Formel: C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> übergeführt; Oxydationsmittel, wie Ferrichlorid oder salpetrige Säure, bilden den Farbstoff zurück. Die farblose Base ist also die Leukoverbindung der farbigen.

<sup>1)</sup> Erste und zweite Mitteilung: B 42, 3362 [1909], 43, 3443 [1910].