

des festen β -Diacetbernsteinsäureesters vom Schmelzp. 89° , beim Erwärmen mit Eisenchlorid Braunfärbung. Erhitzen der festen Masse mit trockenem Ammoncarbonat gibt Dämpfe, die einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn röten.

Das oben genannte, vom Kristallbrei getrennte Öl wird mit Äther aufgenommen und dann in die Lösung Ammoniak eingeleitet. Der vermutlich aus unreinem Dimethylpyrrol-dicarbonester bestehende, teils harzige Niederschlag gibt, mit Zinkstaub erhitzt, ebenfalls Dämpfe, die bei einem in Salzsäure getauchten Fichtenspahn Rötung hervorrufen.¹⁾

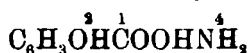
Wenn auch die Substanzmengen zur Analyse nicht mehr ausreichen, so dürften doch die angegebenen Reaktionen als beweisend für die Bildung des Diacetbernsteinesters angesehen werden.

IV. Über Benzolazosalicylsäure mit paraständigem Carboxyl;

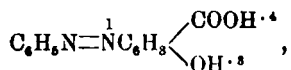
von

H. Finger und E. Wilner.

Salicylsäureazofarbstoffe mit zur Azogruppe paraständigem Carboxyl können aus der Amidosalicylsäure



gewonnen werden.²⁾ Nachstehend sind Versuche beschrieben, die zum einfachsten, unseres Wissens bisher unbekannten Vertreter dieser Farbkasse, der Benzolazosalicylsäure,



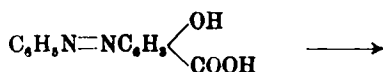
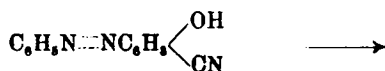
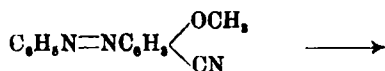
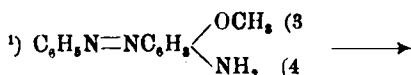
führen sollten. Es gelang nicht ganz, von dem betreffenden Nitril der Säure zu befreien, jedoch konnte die Fähigkeit,

¹⁾ Vergl. Ber. 18, 1564.

²⁾ Vergl. z. B. Pat. 51504 u. 58271, Kl. 22.

Chromlacke auf der Faser zu bilden, wohl erwiesen werden, da die Anwesenheit des Nitrils hier nicht störend wirkt.

Die Reihe der Operationen, mit Hilfe deren es gelang, zu einer leidlich reinen Verbindung zu kommen, wird durch folgende Formeln veranschaulicht:



4-Cyan-3-methoxy-1-azobenzol.

Benzolazo-o-anisidin wird in üblicher Weise in salzsaurer Lösung diazotiert und die Diazolösung in die entsprechende Menge Kaliumkupfercyanürlösung allmählich eingegossen; beim Erwärmen auf 60°—70° scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab, der mit Wasser gut gewaschen wird.

Zur Reinigung des Rohnitrils wird am besten Vakuumdestillation oder Destillation in lebhaftem Kohlensäurestrom angewendet. Die übergehende Masse erstarrt zu roten zusammengebackenen Nadeln von charakteristischem Geruch.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$:

C = 70,52

H = 5,09

Gefunden:

70,34 %

5,81 „

4-Cyan-3-oxy-1-azobenzol.

Zur Entmethylierung der Methoxyverbindung wird mit der siebenfachen Menge Aluminiumchlorid verrieben²⁾ und mit Kohlentetrachlorid eine Stunde lang am Rückflußkühler

¹⁾ Ber. 36, 4096.

²⁾ Ber. 25, 3531.

erhitzt. Der nach dem Behandeln mit Salzsäure hinterbleibende Rückstand wird in Alkali gelöst, event. die Lösung filtriert und dann mit Salzsäure angesäuert. Als Kristallisationsmittel für den entstehenden Niederschlag hat sich Natriumacetatlösung bewährt; leider ist die Notiz über den Schmelzpunkt der rotgelbe Nadelchen bildenden Substanz nicht zu finden und Material nicht mehr zur Hand.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O$:

N = 18,8

Gefunden:

17,91 %.

Das Oxynitril ist sehr schwer verseifbar, nach zwanzigstündigem Kochen mit alkoholischem Kali waren immer noch etwa 10 % unverändert.¹⁾ Bei der sehr geringen Menge noch verfügbarer Substanz mußte von einer völligen Reindarstellung der Carbonsäure bisher abgesehen werden. Ein etwa 90 prozent. Präparat wurde durch Verdünnen der Verseifungsflüssigkeit mit Wasser, Fällen der Säure mit Salzsäure und Kristallisieren des tiefrot gefärbten Produktes aus Alkohol gewonnen; auf chromgebeizter Wolle erzeugt der Farbstoff einen altgoldfarbigen Lack, in der Nuance merklich verschieden von dem mittels der bekannten isomeren Benzolazosalicylsäure erhaltenen Chromlack.

¹⁾ Aus einer N-Bestimmung berechnet.