

Bei aller Anerkennung, dass eine möglichst geregelte Nomenklatur nach systematischen Principien anzustreben ist, wird man überhaupt doch ein solches Princip nie allzu pedantisch und einseitig durchführen dürfen. Niemand wird es für nachtheilig halten, wohl aber werden es viele, namentlich beim Unterricht, als einen sehr grossen Vortheil empfunden haben, dass wir z. B. das Phenol auch Phenylalkohol, Carbonsäure, Oxybenzol benennen können, je nachdem wir seine Stellung zu den Fettalkoholen, seine Beziehungen zum Benzol oder seinen chemischen Charakter u. s. w. hervorzukehren wünschen. Ebenso werden wir aber die Verbindung $C_6H_5N_2C_6H_4OH$, so sehr wir im Allgemeinen die Benennung »Phenol-azo-Benzol« für dieselbe bevorzugen mögen, gelegentlich einmal lieber »Oxy-Azobenzol« nennen, wenn wir gerade ihre Beziehungen zum Azobenzol erörtern; mir wenigstens würde es sehr unzweckmässig erscheinen, wollte man solche synonyme Bezeichnungen zu Gunsten eines Principis ganz aufgeben.

Ich habe daher auch in der folgenden Abhandlung die früher für die von mir dargestellten Azoverbindungen gebrauchten Namen nicht vollständig entfernt, sondern sie meist in Klammer neben die gesetzt, deren ich mich, um Uebereinstimmung zu erzielen, in der Folge vorzugsweise bedienen will.

515. O. Wallach und B. Fischer: Zur Geschichte der Azofarbstoffe.

(Zweite Abhandlung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ sind von dem Einen von uns eine Reihe von Disazoverbindungen beschrieben worden, welche durch Paarung von Diazoverbindungen mit einfachen Azoverbindungen des Resorcin entstehen. Wir haben, um die damals gewonnenen Untersuchungsergebnisse zu controlliren, die Versuche in etwas grösserem Maassstabe ausgeführt und können heute das bereits Mitgetheilte in mehrfacher Hinsicht ergänzen und einige der früher aufgeworfenen Fragen beantworten.

Als allgemeine Bemerkungen wollen wir Folgendes vorausschicken:

Um bei der Darstellung der betreffenden Verbindungen immer ähnliche Versuchsbedingungen zu erzielen, ist zur Gewinnung einer Diazoverbindung die als Ausgangsmaterial dienende Azoverbindung

¹⁾ Diese Berichte XV, 22.

$\text{RN}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ stets in 4 Molekülen Kali gelöst und in diese Lösung unter guter Abkühlung genau 1 Molekül einer entsprechenden Diazoverbindung eingetragen worden. Das Reaktionsprodukt wurde nach einigen Stunden filtrirt.

Es zeigte sich nun, dass unter diesen Bedingungen nie ein einheitliches Produkt entsteht, sondern immer mindestens zwei neue Disazoverbindungen, welche sich sehr verschieden bezüglich ihrer Löslichkeit in wässrigen Alkalien verhalten. Die eine ist in wässriger Natron- und Kalilauge leicht löslich und geht also beim Filtriren des Reaktionsprodukts in das Filtrat, die andere ist darin so gut wie unlöslich, bleibt also auf dem Filter.

Da dieses Verhalten immer wiederkehrt, so wollen wir die von uns beobachteten, in wässriger Natronlauge löslichen Verbindungen stets als α -Verbindungen, die unlöslichen als β -Verbindungen einführen.

Die α -Verbindungen werden aus der alkalischen Lösung durch Säuren quantitativ ausgefällt, sie geben meist gut charakterisirte Acetylderivate und lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe.

Die in wässrigen Alkalien unlöslichen β -Verbindungen lösen sich leicht in alkoholischen Alkalien auf und werden aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Säuren entziehen diesen unlöslichen Produkten das darin enthaltene Alkali. Zur Gewinnung der β -Verbindungen wurden die bei der Filtration des rohen Reaktionsprodukts auf dem Filter bleibenden Antheile zur Zerlegung der in Wasser so schwer löslichen Alkalisalze mit Salzsäure digerirt, der ausgewaschene Rückstand durch Krystallisation gereinigt.

Die β -Verbindungen sind meist schlecht zu charakterisiren.

Gut krystallisirende Acetylverbindungen wurden aus ihnen nicht erhalten, die Schmelzpunkte sind (wie überhaupt bei allen tief gefärbten Verbindungen) sehr schwer bestimmbar. Es fehlen also wichtige Kriterien für die absolute Reinheit der Substanzen.

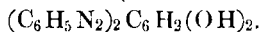
Allen β -Verbindungen gemeinsam ist, dass eben ihre Alkaliverbindungen sich schwer in Wasser¹⁾ und leicht in Alkohol lösen und

¹⁾ Bereits früher (l. c. S. 28) ist darauf aufmerksam gemacht worden, dass schon bei der Darstellung der gewöhnlichen Oxyazoverbindungen, $\text{RN}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, neben löslichen sich in Alkalien unlösliche Produkte bilden können. Auch diese sind als Alkaliverbindungen erkannt worden. Aus der seiner Zeit beschriebenen unlöslichen Verbindung, welche bei der Umsetzung von Diazoxytol mit einer alkalischen Resorcinlösung entsteht, konnte nach der Behandlung derselben mit Säuren und nachfolgender Krystallisation ein sehr gut charakterisirter Körper erhalten werden, dessen Analyse auf die Formel für eine Disazoverbindung leitet.

dass sie entweder direkt oder nachdem sie (unter später zu erörternden Bedingungen) eine Umwandlung erlitten haben, von concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe aufgenommen werden.

Wir haben uns endlich davon überzeugt, dass die Disazoverbindungen sich sehr leicht in Trisazoverbindungen überführen lassen, indem man die α -Disazoverbindungen in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen umsetzt. Diese Trisazoverbindungen sind aber bisher noch nicht näher untersucht.

Resorcin-disazo-benzol (Azobenzol-Resorcin-Azobenzol),



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung diene, wie früher schon angegeben, das Resorcin-azo-benzol, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_2$. Tytko¹⁾ nimmt an, dass letzteres in zwei Modifikationen, einer bei 161° und einer bei 215° schmelzenden existirt. Wir kommen auf diesen Punkt weiter unten zurück. Unseren Beobachtungen nach entsteht in fast reinem Zustande nur ein Resorcin-azo-benzol, wenn man Diazobenzolchlorid auf wässrige oder auf wässrige mit Natriumacetat versetzte Lösungen von Resorcin einwirken lässt. Dasselbe schmilzt in reinem Zustande bei 167—168° (Baeyer und Jäger geben 166° an²⁾). Mit diesem Schmelzpunkt erhält man es leicht, wenn man das Rohprodukt in die Acetylverbindung (schmilzt ganz rein bei 102°) überführt, diese mit Alkalien zerlegt und die mit Säuren wieder abgeschiedene Verbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Bezüglich der Disazoverbindungen, welche bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Resorcin-azobenzol-Lösung entstehen, ist dem früher Mitgetheilten Einiges hinzuzufügen.

α -Resorcin-disazo-benzol bildet verfilzte, braunrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 213—215°, es löst sich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform, sehr leicht mit bordeauxrother Farbe in wässriger Natronlauge und mit rein rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Die Analyse der reinen α -Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden			
für	$(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$				
C	67.93	68.4	67.8	67.77	67.56 pCt.
H	4.40	4.5	5.03	4.68	4.54 »
N	17.61	17.64	17.63	—	— »

Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte diese α -Disazoverbindung in ein wohl charakterisirtes Diacetylderivat übergeführt werden. Dieser Körper krystallisirt aus siedendem Alkohol in hellbraunen, glänzenden, bei 183—184° schmelzenden Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte X, 1576.

²⁾ Diese Berichte VIII, 151.

Berechnet		Gefunden
für $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OCCOCH_3)_2$		
C	65.67	65.81 pCt.
H	4.47	5.00 »

β -Resorcin-disazo-benzol wird am besten durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge von der α -Verbindung getrennt, unterscheidet sich von derselben aber auch durch geringere Löslichkeit in Chloroform und in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird die β -Verbindung in Form eines aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Krystallmehls erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 220^0 (früher wurde »etwa 225^0 « angegeben).

Concentrirte Schwefelsäure nimmt die umkrystallisirte Verbindung mit rein indigblauer Farbe auf, mit Kali versetzter Alkohol mit braunrother. Aus letzterer Lösung wird durch Wasser ein hochrothes Pulver gefällt, welches anscheinend aus der unveränderten Alkaliverbindung besteht.

Eine charakteristische Acetylverbindung konnte durch Kochen des β -Resorcin-disazo-benzol mit Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden. Die Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden	
für $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$			
C	67.93	67.54	67.77 pCt.
H	4.40	4.8	4.64 »
N	17.61	18.03	— »

Ein Unterschied in der Zusammensetzung zwischen der α - und β -Verbindung ist demnach nicht zu constatiren gewesen. In der ersten Abhandlung wurde aber schon auf die Möglichkeit hingewiesen, dass bei der Einführung eines zweiten Azorestes in das Resorcin-Azobenzol, das neu eingeführte Radical zum Theil in den Resorcin-, zum Theil in den Benzolrest gehen, also die beiden isomeren Verbindungen $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$ und $C_6H_5N_2C_6H_4N_2C_6H_3(OH)_2$ gleichzeitig entstehen könnten. Dass dem β -Resorcin-disazo-benzol indess die letztere Formel nicht zukommt, die beobachtete Verschiedenheit demnach auf anderen Verhältnissen beruht, wird durch die folgenden Versuche erwiesen.

Benzol-disazo-benzol-resorcin (Azo-Azobenzol-Resorcin),
 $C_6H_4N=N-N-C_6H_4N=N-N-C_6H_3(OH)_2$.

Die Umsetzung von diazotirtem Amidoazobenzol mit Resorcin wird am bequemsten in folgender Weise bewerkstelligt.

1 Molekül Amidoazobenzol und 1 Molekül Resorcin werden zusammen in Alkohol gelöst, der Lösung Essigsäure in genügendem Ueberschuss hinzugefügt und in die klare, abgekühlte Flüssigkeit unter Umschütteln eine Auflösung von 1 Molekül Natriumnitrit in Wasser

eingetragen. Der gebildete körnige Niederschlag wird nach einigen Stunden abfiltrirt. Um darin noch enthaltenes Ausgangsmaterial zu entfernen, wird vor der weiteren Verarbeitung zweckmässig mit Essigsäure gewaschen.

α -Benzol-disazo-benzol-resorcin wird isolirt, indem man das ursprüngliche Reaktionsprodukt mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung mit Wasser fällt, den gewonnenen Niederschlag mit Alkali behandelt und die alkalische, filtrirte Lösung durch Zusatz von Säure zerlegt. Es fällt die Verbindung α aus und wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Man erhält ein braunrothes, bei 183—184° schmelzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop die Form sechsseitiger Tafeln zeigt, sich in Alkohol, Aether, Chloroform löst und von Alkalien sowohl, wie von concentrirter Schwefelsäure leicht mit carminrother Farbe aufgenommen wird.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Ber. für	$C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow N_2 C_6H_5 \\ \leftarrow N_2 C_6H_3(OH)_2 \end{matrix}$	Gefunden	
C	67.93	67.4	67.5 pCt.
H	4.40	5.1	4.67 »
N	17.61	17.3	— »

Durch Kochen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid wurde keine beständige Acetylverbindung erhalten.

β -Benzol-disazo-benzol-resorcin.

Die β -Verbindung bleibt beim öfteren Ausziehen des ursprünglichen Reaktionsprodukts zuerst mit siedendem Alkohol und dann mit Alkalien im Rückstande. Die fast vollständige Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Chloroform) ist für diesen Körper überhaupt charakteristisch. Er stellt ein braunes Pulver vor, das beim Reiben Metallglanz annimmt und bei 215° schmilzt. Während wässrige Natronlauge ihn gar nicht aufnimmt, lösen ihn alkoholische Alkalien mit blauvioletter Farbe. Wasser fällt aus dieser Lösung ein braunes Pulver. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit der Verbindung intensiv und rein blau, die Färbung bleibt beim Verweilen der Flüssigkeit an der Luft ziemlich lange bestehen.

Das Ergebniss der Analyse war folgendes:

Ber. für	$C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow N_2 C_6H_5 \\ \leftarrow N_2 C_6H_3(OH)_2 \end{matrix}$	Gefunden		
C	67.93	68.2	67.64	— pCt.
H	4.40	4.4	4.5	— »
N	17.61	17.78	17.60	18.03 »

Durch die vorstehenden Versuche ist nun nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Resorcin-azo-benzol einerseits

und von diazotirtem Amidoazobenzol auf Resorcin andererseits durchaus verschiedene Verbindungen entstehen.

Im Schmelzpunkt und Aussehen ähneln sich allerdings das β -Resorcin-disazo-benzol und das β -Benzol-disazo-Benzol-Resorcin. Das ganz verschiedene Verhalten beider gegen Lösungsmittel lässt aber auch hier den Gedanken an die Identität der Verbindungen nicht aufkommen und ist es somit als erwiesen zu betrachten, dass unter gewöhnlichen Bedingungen bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxyazoverbindungen wohl Disazoverbindungen, nicht aber secundäre Disazoverbindungen entstehen.

Unaufgeklärt bleibt es vorläufig, worauf der Unterschied der als α - und β -Verbindungen unterschiedenen Körper beruht, deren verschiedenes Verhalten es unzulässig erscheinen lässt, eine ähnliche Constitution für sie anzunehmen.

Die Annahme, dass die β -Verbindungen Tris-azo-Verbindungen seien, wird durch den hierfür viel zu niedrig gefundenen Stickstoffgehalt widerlegt. Anhydride der α -Verbindungen können sie nach den vorliegenden Analysen auch nicht sein und man würde von derartigen Körpern auch erwarten müssen, dass sie bei der Behandlung mit Alkalien in die gewöhnlichen Hydrate zurückgehen.

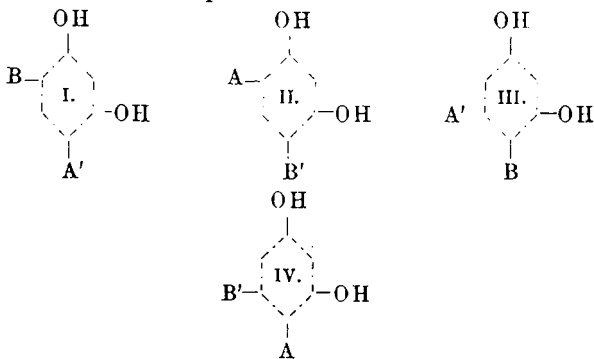
Von Typke ist nun, wie oben erwähnt wurde, angegeben worden, dass schon bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Resorcin, neben dem bei 167—168° schmelzenden, von uns als Ausgangsmaterial benutzten Körper, ein zweiter isomerer entstände, von dem er den Schmelzpunkt zu 215° bestimmte. Wir haben auf diese Verbindung gefahndet, von der ausgehend man zu noch weiteren isomeren Resorcin-disazo-benzol-Verbindungen ja würde gelangen können, sind ihm aber nicht begegnet, obgleich wir recht erhebliche Mengen von Resorcin verarbeiteten. Allerdings haben wir bei der Darstellung von Resorcin-azo-benzol in geringen Mengen eine hellgelbe Verbindung von ganz anderen Eigenschaften als Nebenprodukt auftreten sehen, schreiben deren Entstehung aber einer unwesentlichen Verunreinigung des angewandten Resorcins zu. Der von Typke beschriebene Körper »dunkelrothe Krystallnadeln, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Natronlauge, Schmelzpunkt 215°« ähnelt aber bezüglich der gegebenen Signatur so ungemein unserem α -Resorcin-disazobenzol, dass wir glauben möchten, Typke hat diese Verbindung in der Hand gehabt, die ja neben Resorcin-azo-benzol sehr leicht entstehen kann, wenn man einen kleinen Ueberschuss von Diazobenzol namentlich auf eine alkalische Resorcinlösung einwirken lässt. Durch die von ihm ausgeführten Analysen konnte Typke auf diesen Gegenstand nicht aufmerksam werden, da jene Monoazo- und Disazoverbindung im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sich nur wenig unterscheiden, eine Stickstoffbestimmung aber nicht vorliegt.

Wir haben nun weiter Thatsachen zu sammeln gesucht, welche dazu beitragen können, eine zweite in der früheren Abhandlung aufgeworfene Frage zu entscheiden, nämlich die, ob es gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge man zwei verschiedenartige Azoreste in das Resorcin einführt.

Es ist von einer Seite versucht worden, diese Fragestellung als mindestens unüberlegt hinzustellen¹⁾. Obgleich der Verfasser des betreffenden Artikels die Vorsicht gebraucht hat, sich nicht zu nennen und eine sehr geringe theoretische Einsicht verräth, so ist es vielleicht doch nicht überflüssig an der Hand übersichtlicher Formeln darauf hinzuweisen, dass sehr wohl isomere Verbindungen entstehen können, je nachdem man in das Resorcin z. B. zuerst einen Azobenzolrest und dann einen Azotoluolrest oder umgekehrt erst den Azotoluolrest und dann den Azobenzolrest einführt.

Wir wollen zwei verschiedenartige Radikale mit *A* und *B* bezeichnen und das zuerst eingeführte mit einem Strich.

Wenn nun z. B. jedes der eintretenden Radikale zu je einer (OH)-Gruppe des Resorcins in die Parastellung tritt, so entstehen, wie die Formeln I. und II. zeigen, welches Radikal auch zuerst eintreten mag, allerdings identische Körper.



¹⁾ Moniteur scientifique d. d. Quesneville 1882, 480 heisst es:

..... »M. Wallach distingue les isomères, suivant que c'est le radical diazoïque R ou celui R' qui s'est combiné le premier à la résorcine.

Il oublie dans tout ceci que la formule de la benzine est représentée par différents schémas, tous symétriques et superposables, dont le plus élégant est, sans contredit, le moulin à vent. Dans ces conditions, construisez suivant ce modèle la formule du premier isomère et soufflez un peu dessus, le moulin tournera, et vous aurez l'image retournée de la seconde formule: les deux produits sont donc identiques; et voilà, ce n'est pas plus difficile que cela.

Ce qui est bien plus sérieux (!), c'est le fait publié par M. Трпко, que la résorcine et la diazobenzol se combinent en donnant deux isomères, que l'on peut séparer par l'alcool froid. En faisant tourner notre moulin à vent de quelque manière que ce soit, on ne trouve qu'un isomère possible. C'est peut être à une anomalie de ce genre (!), que l'on doit les isomères de M. Wallach« (!!).

Tritt aber der zuerst eingeführte Bestandtheil symmetrisch (in die Metastellung) zu den beiden OH-Gruppen, so müssen nothwendig verschiedene Verbindungen entstehen, je nachdem man A oder B zuerst einführt, welche Stellung auch später der in zweiter Linie eingeführte Rest einnimmt. Ein Blick auf die Formeln III. und IV. genügt, um das klar zu machen, wenigstens für Jeden, welcher nicht überhaupt die Thatsache der Ortsisomerie innerhalb der Benzolderivate ablängnen will. Aehnliche Betrachtungen zeigen, dass auch bei anderen Stellungen entsprechende Isomerieverhältnisse möglich sind und sonach schien uns die obige Fragestellung keineswegs müssig.

Resorcin-disazo-toluol-benzol (Azotoluol-Resorcin-Azobenzol),
 $C_6H_4(CH_3)N::N::N::C_6H_2(OH)_2::N::N::C_6H_5$.

Als Ausgangsmaterial diente das bereits beschriebene Resorcin-azotoluol, aus Paratoluidin. Zur Charakterisirung wurde dasselbe noch in die schön krystallisirende Acetylverbindung verwandelt.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4(CH_3)N_2C_6H_3(OCOCH_3)_2$		
C	65.38	65.70 pCt.
H	5.12	5.27 »

Die Acetylverbindung schmilzt bei 98°, sie zersetzt sich mit Natronlauge leicht unter Rückbildung von Resorcin-Azotoluol, das, so gereinigt, bei 183—184° schmolz.

Bei der Umsetzung der alkalischen Lösung des letzteren Körpers mit Diazobenzolchlorid entstehen auch in Alkalien lösliche sowie unlösliche Produkte¹⁾.

Das in Alkalien lösliche Produkt wurde als eine Gemenge zweier isomerer Substanzen erkannt, die sich nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Chloroform von einander trennen liessen. Die löslichere dieser Verbindungen soll mit α , die etwas schwerer lösliche mit α' bezeichnet werden.

α -Resorcin-disazo-toluol-benzol schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 195—196°²⁾ und besitzt eine bräunliche

¹⁾ Im Interesse einer einheitlichen Benennung sollen jene löslichen und unlöslichen Körper, wie oben festgesetzt, als α - und β -Verbindungen unterschieden werden. Es wird dadurch betreffs der in der ersten Abhandlung bei diesen Körpern gebrauchten Bezeichnung eine kleine Aenderung nöthig; in jener hatten nämlich die β -Verbindungen noch keine Berücksichtigung gefunden; dagegen waren zwei lösliche Verbindungen als α und β beschrieben. Der Einfachheit halber wollen wir im Text auf die frühere Abhandlung gar nicht zurückkommen und die bezüglich der früheren Angaben nöthigen Bemerkungen unter dem Text einfügen.

²⁾ Früher wurde 189° angegeben. Die Verbindung war damals noch nicht ganz rein.

Goldfarbe. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert dieser Körper eine gut krystallisierende gelbe Acetylverbindung, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 175—176° schmilzt. Die aus der Acetylverbindung durch Zerlegung mittelst Alkalien und nachheriges Ausfällen mit Säure wiedergewonnene Ausgangsverbindung α schmolz gleich wieder bei 195—196° und ändert den Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr.

Die Verbindung α entsteht nur in geringer Menge.

α' -Resorcin-disazo-toluol-benzol bildet die Hauptmenge des in Alkali löslichen Reaktionsprodukts¹⁾. Es ist von massivgoldähnlichem Aussehen und stellt nach sehr wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol-Chloroform seinen Schmelzpunkt bei 241° ein, die noch mit α -verunreinigte Verbindung schmilzt niedriger. Die Acetylverbindung, aus den bei 241° schmelzenden Antheilen dargestellt, bildet, aus Alkohol krystallisirt, gelbe, bei 195—196° schmelzende Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
für $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \text{C} \text{O} \text{C} \text{H}_3)_2$		
C	66.34	66.30 pCt.
H	4.8	5.10 »

Die aus der reinen Acetylverbindung wieder abgeschiedene Ausgangsverbindung schmilzt wieder bei 240—241° und ändert bei mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt nicht mehr. War die Acetylverbindung noch nicht ganz rein, so schmilzt das daraus abgeschiedene Resorcin-disazo-toluolbenzol niedriger, erhöht aber bei öfterem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt bis auf 241°.

Die Analyse von α' ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \text{H})_2$		
C	68.67	68.63 pCt.
H	4.82	5.32 »
N	16.87	17.08 »

Sowohl die α - wie die α' -Verbindung lösen sich carmoisinroth in wässrigen Alkalien und auch roth in concentrirter Schwefelsäure.

Die in Alkalien unlösliche ursprüngliche Reaktionsmasse enthält das

β -Resorcin-disazo-toluol-benzol.

Diese früher noch nicht beschriebene Verbindung lässt sich schwer rein erhalten. Sie ist schwer löslich in Alkohol-Chloroform. Beim Umkrystallisiren aus dem heissen Lösungsmittel ergab sich die

¹⁾ Entspricht der früher (β) genannten Verbindung.

merkwürdige Thatsache, dass das ursprünglich in concentrirter Schwefelsäure roth lösliche Produkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren mit rein indigblauer Farbe von Schwefelsäure aufgenommen wurde. Es findet also während des Umkrystallisirens eine Veränderung statt¹⁾.

Die in Schwefelsäure blau lösliche Verbindung bildet braunschwarze, mikroskopische, bei 204—206° schmelzende Kryställchen, die in Alkohol schwer löslich sind, leichter in Chloroform.

	Berechnet	Gefunden
für	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$	
C	68.67	68.08 pCt.
H	4.82	4.49 »
N	16.87	16.52 »

Resorcin-disazo-benzol-toluol (Azobenzol-Resorcin-Azotoluol),
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \text{--- N} \equiv \text{N} \text{--- C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 \text{--- N}_2 \text{--- C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$.

Bei der Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid auf Resorcin-azobenzol wurden ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet wie die, welche eben beim Resorcin-disazo-toluol-benzol beschrieben worden sind. Es entstehen zwei in Alkalien lösliche Verbindungen α und α' , welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Chloroform getrennt wurden, und eine in wässrigen Alkalien unlösliche β .

α -Resorcin-disazo-benzol-toluol bildet Nadeln von dunkler Goldfarbe und wurde schon nach wenigen Krystallisationen vom Schmelzpunkt 195—196° erhalten. Ebenso stellte die in gelben Nadeln krystallisirende Acetylverbindung dieses Körpers ihren Schmelzpunkt gleich bei 175—176° ein und veränderte ihn auch bei häufigem Umkrystallisiren nicht. Mit Alkalien erwärmt ging sie in das bei 195—196° schmelzende Ausgangsprodukt zurück. — Die Analyse ergab:

Für die Bioxy-disazo-Verbindung:

	Berechnet	Gefunden
für	$\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$	
C	68.67	68.58 pCt.
H	4.82	5.21 »
N	16.87	16.94 »

¹⁾ Aus dieser Thatsache erklärt es sich natürlich, dass früher angegeben werden konnte, es bilde sich bei der Wechselwirkung von Diazobenzolchlorid und Resorcinazotoluol keine mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösliche Verbindung.

Für die Acetylverbindung:

	Berechnet	Gefunden
für $\begin{matrix} C_7H_7N_2 \\ C_6H_5N_2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_2(O C O C H_3)_2$		
C	66.34	66.24 pCt.
H	4.80	5.21 »

In den schwer löslichsten Antheilen von der Krystallisation des in überwiegender Menge entstandenen Produkts α fand sich das α' -Resorcin-disazo-benzol-toluol. Nach sehr wiederholten Krystallisationen erst gelang es, diese Verbindung von constantem Schmelzpunkt zu erhalten, der dann bei 241° lag. Die daraus dargestellte Acetylverbindung schmolz bei $196-197^{\circ}$ und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. Das aus der Acetylverbindung rückgebildete Ausgangsmaterial schmolz wieder constant bei $240-241^{\circ}$.

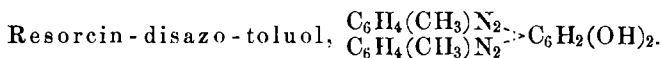
β -Resorcin-disazo-benzol-toluol fand sich in den in Alkali unlöslichen Partien des Reaktionsprodukts. Dasselbe zeigte in seinem Verhalten die allergrösste Aehnlichkeit mit der letztbeschriebenen β -Verbindung gleicher Zusammensetzung, nur der Schmelzpunkt lag ein wenig niedriger (bei $197-198^{\circ}$).

	Berechnet	Gefunden
für $\begin{matrix} C_7H_7N_2 \\ C_6H_5N_2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_2(OH)_2$		
C	68.67	5.3 pCt.
H	4.82	68.57 »

Eine Vergleichung der Eigenschaften der je drei als α , α' und β vorstehend beschriebenen Verbindungen, muss es als zweifellos erscheinen lassen, dass die durch Einwirkung von Diazotoluol auf Resorcin-azo-benzol einerseits und von Diazobenzol auf Resorcin-azo-toluol andererseits entstehenden Verbindungen unter einander identisch sind.

Die Frage, ob es in Hinsicht auf die Bildung der betreffenden Disazoverbindungen gleichgültig ist, welchen Azorest man zuerst in das Resorcin einführt, ist damit aber noch keineswegs bejahend entschieden. Auf Grund unserer Beobachtungen möchten wir vielmehr die Ansicht aussprechen, dass doch eine Verschiedenheit obwaltet. Es entsteht nämlich, wie oben schon angedeutet wurde, in dem einen Fall von den beiden gleichzeitig auftretenden isomeren, als α und α' unterschiedenen Verbindungen die α -Verbindung, in dem anderen die α' -Verbindung in überwiegender Menge.

Wir haben nun noch einige andere Diazoverbindungen dargestellt, die nur ganz kurz Erwähnung finden sollen.



Eine alkalische Lösung von Resorcin-azo-*p*-toluol setzt sich mit diazotirtem Paratoluidin um. Dass eine solche Umsetzung

früher nicht erzielt wurde (vergl. vorige Abh. S. 27), lag nur an dem Einhalten ungünstiger Versuchsbedingungen. Es entsteht eine α - und β -Disazoverbindung, letztere in sehr reichlicher Menge.

α -Resorcin-disazo-*p*-toluol bildet gelbe, verfilzte Krystallnadeln, schwer löslich in Alkohol und kaltem Chloroform, gut löslich in siedendem Chloroform. Schmelzpunkt 255—256°.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_7H_7N_2)_2C_6H_2(OH)_2$		
C	69.36	69.19 pCt.
H	5.20	5.37 »

β -Resorcin-disazo-*p*-toluol. Mikroskopische Krystalle von schwarzbrauner Farbe. Löst sich vor dem Umkrystallisiren aus heissem Chloroform mit rother, später mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Schmp. 202—203°.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_7H_7N_2)_2C_6H_2(OH)_2$		
C	69.36	69.26 pCt.
H	5.20	5.28 »
N	16.20	16.60 »

Das Orthotoluidin verhält sich dem Paratoluidin ganz ähnlich.

Resorcin-azo-*o*-toluol bildet ziegelrothe Krystallnadeln und schmilzt bei 175—176°. Die schwer erstarrende Acetylverbindung dieses Körpers erhält man in orange gelben Krystallplatten vom Schmelzpunkt 74—75°.

α -Resorcin-disazo-*o*-toluol besteht aus braunrothen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 194—195°. Die β -*o*-Verbindung ähnelt der Para-Verbindung. Bei dem Versuche aus Orcin-azobenzol und Orcin-azo-toluol unter den eingangs angegebenen Bedingungen Disazoverbindungen darzustellen, entstanden ausschliesslich die in Alkalien unlöslichen Produkte.

516. O. Wallach: Ueber einen Weg zur Gewinnung neuer Azo- und Diazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu Disazoverbindungen ist man bisher auf zwei verschiedenen Wegen gelangt, entweder indem man zwei Diazoreste nach einander in ein Phenol einführte, oder indem man eine Monoamidoazoverbindung diazotirte und dann mit einem Phenol in Umsetzung brachte. Bezeichnen wir nun mit R ein Kohlenwasserstoffradikal, mit Ph