

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.)

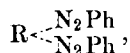
Zu Disazoverbindungen ist man bisher auf zwei verschiedenen Wegen gelangt, entweder indem man zwei Diazoreste nach einander in ein Phenol einführte, oder indem man eine Monoamidoazoverbindung diazotirte und dann mit einem Phenol in Umsetzung brachte. Bezeichnen wir nun mit R ein Kohlenwasserstoffradikal,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

einen Phenolrest, so sind nach den bisherigen Methoden Körper von etwa folgendem Typus erhalten worden:



und zwar I. durch successive Einführung zweier Azoreste in Phenole, II. durch Wechselwirkung diazotirter Amidoazoverbindungen mit Phenolen.

Ein neuer Weg zur Darstellung von Disazoverbindungen würde sich bieten, wenn es gelänge in einem Diamin getrennt nacheinander jede der beiden Amidogruppen zu diazotiren und die entstandenen Diazoverbindungen successive mit Phenolen (oder auch Aminen) zu paaren. Man käme so u. a. zu Verbindungen vom Typus:



d. h. zu Körpern, die, wie man sieht, unter den bekannten Azoverbindungen noch keine Vertreter haben.

Bekanntlich ist aber eine schrittweise Diazotirung von Diaminen bisher nicht geglückt, vielmehr gehen die Orthodiamine unter dem Einflusse von Salpetersäure in Körper vom Typus des Amidoazophenylens, die Metadiamine in solche vom Typus des Phenylenbrauns (Triamidoazobenzol) alsbald über.

Ich habe nun den Versuch gemacht die Metadiamine doch in der angedeuteten Weise zu verwerthen und habe meinen Zweck in folgender Art erreicht.

In eine Amidogruppe eines Diamins wurde ein die Gruppe gegen den Angriff der Salpetersäure schützender Bestandtheil, (z. B. eine Acetylgruppe) eingeführt. Die entstandene Verbindung $\text{R} \leftarrow \begin{array}{c} \text{NHX} \\ \text{NH}_2 \end{array}$, die sich nun verhielt wie ein Monamin, wurde diazotirt und mit einem

Phenol gepaart. Aus dem entstandenen Körper, $\text{R} \leftarrow \begin{array}{c} \text{NHX} \\ \text{N} \equiv \text{N} \dots \text{Ph} \end{array}$, wurde die zuerst eingeführte Gruppe X wieder eliminiert, die nun vorhandene Amidogruppe in eine Diazogruppe verwandelt und letztere abermals mit einem Phenol in Umsetzung gebracht. Es entstand nun eine Disazoverbindung von obiger allgemeiner Formel.

Für meine Versuche wählte ich zunächst das bei 99° schmelzende Toluylendiamin. Dieses Amin wurde in die bereits von Hrn. Tiemann¹⁾ beschriebene Monoacetverbindung übergeführt, welche in langen weissen Nadeln krystallisirt und bei 159—160° schmilzt. In die durch Eis sorgfältig kühl gehaltene Auflösung des Monoacet-toluylendiamins in 2 Molekülen Salzsäure wurde eine Auflösung von

¹⁾ Diese Berichte III, 221.

1 Molekül Natriumnitrit eingetragen und diese Flüssigkeit mit einer alkalischen Lösung von 1 Molekül Phenol zusammengebracht. Es entsteht alsbald beim Zusammengiessen der beiden farblosen Flüssigkeiten eine rothe Färbung und aus der klaren Lösung scheiden Säuren einen gelben Körper in dicken Flocken aus. Diese Verbindung kann durch wiederholtes Lösen in Alkalien und Wiederausfällen mit Säuren leicht gereinigt werden. Sie ist in Alkohol schwer löslich, einmal gelöst kommt sie aus der alkoholischen Lösung aber schwer wieder heraus und zwar setzen sich manchmal schön ausgebildete Krystalle aus derselben ab, manchmal amorphe Flocken, die nach und nach gross krystallinisch werden. Es scheint also, als wenn die Verbindung in zwei Modifikationen existirte. Leichter als in Alkohol löst sich dieselbe in Eisessig, aus beiden Lösungen scheidet sie sich auf Wasserzusatz sofort aus.

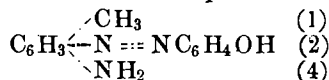
In krystallisirtem Zustande stellt sie goldgelbe bis rothgelbe Blättchen vor, die bei 252—253° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Verbindung, $C_6H_3(CH_3) \left\langle \begin{array}{l} NHCOCH_3 \\ N::N---C_6H_4OH \end{array} \right.$, ausreichend stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	66.91	66.55 pCt.
H	5.57	6.12 »

Um die Acetylgruppe aus diesem Körper zu entfernen, wird er mit einem grossen Ueberschuss¹⁾ 20 procentiger Salzsäure einige Zeit an aufsteigendem Kühler gekocht. Sobald eine tiefroth gefärbte, klare Lösung entstanden ist, lässt man die Flüssigkeit erkalten. Es scheiden sich aus derselben dann Krystalle einer salzsauren Amidoverbindung aus, die auf ein Filter gebracht werden. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und aus der Lösung wird durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat ein hellgelber Niederschlag — die freie Amidoverbindung — gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Substanz in feinen gelbbraunen Nadeln, die bei 172° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_3(CH_3) \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ N_2C_6H_4OH \end{array} \right.$	Gefunden
C	68.72	68.60 pCt.
H	5.72	6.13 »

Das vorliegende Phenol-azo-*p*-Amidotoluol²⁾



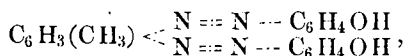
löst sich leicht in Säuren und in Alkalien, sehr schwer in kaltem

¹⁾ Auf 1 g etwa 20 cem Salzsäure.

²⁾ Der Beweis dafür, dass die gegenseitige Stellung der Methyl-, Azo- und Amidogruppe der hier angenommenen entspricht, soll in der folgenden Abhandlung geführt werden.

Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Es ist wohl die erste Amidoazoverbindung, die bekannt wird, in welcher nachgewiesener Maassen die Amidogruppe der Azogruppe gegenüber die Metastellung einnimmt. Beim Erhitzen für sich schmilzt die Substanz zunächst und zersetzt sich dann bei erhöhter Temperatur.

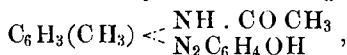
Wird eine Auflösung der Amidoazoverbindung in Säuren mit einer Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit in der Kälte versetzt und die entstandene Diazoverbindung in eine alkalische Auflösung von Phenol gegossen, so färbt sich die Flüssigkeit rothgelb und Säuren scheiden daraus eine neue, in Wasser und Säuren unlösliche, in Alkalien leicht lösliche Substanz ab, welche zwar noch nicht näher untersucht worden ist, welche man aber unzweifelhaft als das Toluol-diazo-Phenol,



wird ansprechen dürfen. Statt mit dem gewöhnlichen Phenol lässt sich natürlich in entsprechender Weise das Phenol-azo-Amidotoluol auch mit anderen Phenolen und phenolartigen Körpern paaren.

Sehr bemerkenswerthe Erscheinungen treten ein, wenn man das Phenol-azo-Amidotoluol mit starker Salzsäure längere Zeit digerirt. Es bildet sich dabei eine Substanz, welche bei Gegenwart von Alkali (namentlich von Ammoniak) sehr schnell Sauerstoff aus der Luft absorbiert unter Bildung eines tiefblauen Farbstoffes.

Schon wenn man die acetylrte Verbindung,



zur Entfernung der Acetylgruppe in oben angegebener Weise mit Salzsäure kocht, zeigt es sich, dass die von dem ausgeschiedenen salzsauren Phenol-azo-Amidotoluol abfiltrirten sauren Laugen beim Neutralisiren mit kohlsauren Alkalien wenig von der Amidoverbindung mehr ausscheiden, bei geringem Vorwalten von Alkali aber sehr schnell sich intensiv blau färben und etwas von einem blauen Farbstoff absetzen. Zu den Umwandlungsprodukten der neuen Amidoazoverbindung gelangt man nun auch am bequemsten, wenn man jene oben beschriebene Acetylverbindung mit concentrirter Salzsäure einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Ihr Inhalt ist von etwas ausgeschiedener kohligter Substanz meist etwas dunkel gefärbt. Die ausgeschiedenen festen Bestandtheile enthalten eine geringe Menge einer farblosen, in Aether löslichen, gut krystallisirenden Substanz von saurem Charakter, dieser Körper ist noch nicht untersucht worden. Das Hauptprodukt der Reaktion befindet sich in Lösung und besteht aus einem in Wasser ungemein löslichen salzsauren Salz. Dasselbe bleibt sehr dunkel gefärbt zurück, wenn man den filtrirten Röhreninhalt zur Trockene

dampft. Durch Kochen mit Thierkohle wird die Lösung entfärbt. Versetzt man die Flüssigkeit mit etwas Ammoniak und schüttelt sie mit Luft durch, so entsteht zunächst eine tiefblaue Färbung und allmählich setzen sich kupferglänzende Flocken eines blauen Farbstoffes ab, der durch Zusatz von Säuren roth wird.

Eine nähere Untersuchung überzeugte mich bald davon, dass das vorliegende Salz kein einheitlicher Körper sei. Versetzt man nämlich seine Auflösung mit überschüssigem Alkali und schüttelt mit Aether aus, so färbt sich die alkalische Flüssigkeit schnell intensiv roth¹⁾, in den Aether aber geht eine fast farblose, sehr schön krystallisirende Base in sehr reichlicher Menge, welche die erwähnte Farbenreaktion durchaus nicht zeigt und an ihrem Schmelzpunkt, sowie an ihren sonstigen Eigenschaften als Toluylendiamin erkannt wurde.

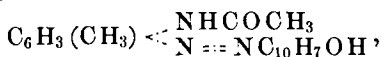
Damit ist angezeigt, wie der Gang der Zersetzung²⁾ der Amidoazoverbindung mit Salzsäure erfolgt: sie wird im wesentlichen aufgespalten in Toluylendiamin und in Paraamidophenol. Letzteres zeigt bekanntlich die oben erwähnte Farbreaktion, doch wäre es immerhin möglich, dass bei der Aufspaltung nicht das Amidophenol selbst, sondern einfache Umwandlungsprodukte desselben entstehen, denen ähnliche farbbildende Eigenschaften zukommen.

Es versteht sich von selbst, dass das Acettoluylendiamin auch mit anderen Phenolen gepaart werden und mit diesen ähnliche Verbindungen, wie die eben beschriebenen liefern kann. Untersucht wurde das Paarungsprodukt mit β -Phenol.

¹⁾ Die Farbe schlägt beim Verdünnen der Flüssigkeit in blau um, überlässt man dieselbe längere Zeit sich selbst und säuert dann an, so fällt eine tief gefärbte Verbindung aus, welche sich ähnlich wie eine Oxyazoverbindung verhält.

²⁾ Gelegentlich der hier mitgetheilten Reaktion, welche auf die verhältnissmäßige Unbeständigkeit der Metaamidoazoverbindung hinweist, möchte ich eine Beobachtung kurz erwähnen, die ich bereits vor etwa zwei Jahren bezüglich der Umwandlungsfähigkeit des gewöhnlichen Paraamidoazobenzols gemacht habe.

Kocht man freies oder besser salzsaures Amidoazobenzol an aufsteigendem Kühler mit dem mehrfachen Gewicht Eisessig, so schlägt die Farbe der anfangs rothbraunen Lösung nach einigen Stunden in ein tiefes blauviolett um. Durch den Einfluss der Essigsäure wird dem Amidoazobenzol Ammoniak entzogen (das sich in der essigsäuren Flüssigkeit leicht nachweisen lässt) und es bildet sich eine neue Farbstoffbase, welche sich in Form körniger Massen abscheidet, wenn man die essigsäure Reaktionsmasse in Ammoniak giesst. In ihren Eigenschaften ähnelt diese Base sehr den Basen aus der Klasse der s. g. Induline (Azodiphenylblau). Es ist mir aber noch nicht gelungen bei der Analyse derselben Zahlen zu erhalten, aus welchen sich mit Sicherheit eine Formel berechnen lässt. Es scheint die Base kein ganz einheitlicher Körper

Das β -Naphtol-azo-Acetamidotoluol,

ist eine schön roth gefärbte Verbindung, welche ganz unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist, leichter in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform. Die umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 275—276°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	71.47	71.32 pCt.
H	5.32	5.33 »

Auch aus dieser Verbindung lässt sich durch Kochen mit Salzsäure die Acetylgruppe abspalten.

Paart man das Acetotoluylendiamin statt mit β -Naphtol mit β -Naphtolsulfosäure, so bildet sich ein in Wasser sehr leicht löslicher schöner Farbstoff, der dem Ponceau des Handels nahe kommt. Ganz entsprechende Verbindungen entstehen, wenn man in eine Amidogruppe des Toluylendiamin statt Acetyl ein Phtalsäure- oder Benzoösäureradikal einführt und diese Produkte dann mit Phenolen paart.

Die Untersuchung, bei welcher Hr. Dr. H. Dettmer, namentlich durch Ausführung der mitgetheilten Analysen, mich in dankenswerther Weise unterstützt hat, wird fortgesetzt.

zu sein und eine in Säuren blau, eine andere in Säuren roth lösliche Verbindung zu enthalten.

Gleichzeitig beobachtete ich, dass die Umwandlung des Amidoazobenzols sich schneller und in augenscheinlich ähnlicher Weise vollzieht, wenn man der essigsäuren Lösung des salzsauren Salzes 1 Molekül eines Phenols hinzufügt. Kocht man z. B. 3 Gewichtstheile salzsaures Amidoazobenzol mit 1 Gewichtstheile β -Naphtol und 3—4 Gewichtstheilen Eisessig, so schlägt die Farbe der Lösung bald in ein sehr schönes Blau um, nimmt man Phenol statt Naphtol in Violett. Die entstandenen Basen können ebenso abgeschieden werden, wie erst angegeben worden ist. Chrysoïdin verhält sich ganz wie Amidoazobenzol.

Eine ähnliche, wenn auch im Einzelnen abweichende Beobachtung in Hinsicht auf Farbstoffbildung aus Amidoazobenzol ist nun neuerdings von J. R. Geigy durch Patent (D. P. 18360) geschützt worden. Nach diesem sollen durch Erhitzen von 1 Molekül Amidoazobenzol mit 4 Molekülen eines Phenols auf 130—200° Farbstoffe entstehen und zwar von Naphtol ein roth fluorescirender grauer.