

28. C. Liebermann und St. v. Kostanecki: Ueber *p*-Azokressol.

(Eingegangen am 18 Januar.)

Gelegentlich einer Besprechung der Azonaphtole hat der Eine ¹⁾ von uns vor mehreren Monaten ausgeführt, wie unrichtig die weitverbreitete Ansicht sei, dass die Azogruppe bei ihrem Eintritt in die Phenole immer die Parastellung zum Phenolhydroxyl aufsuche. Gleichzeitig sprach er die Absicht aus, den bisher zu wenig beachteten Versuch von Mazzara ²⁾ zu wiederholen, wonach sich eine Azogruppe in der gewöhnlichen Weise direkt in das *p*-Kressol einführen lässt, die dann nothwendig in eine andere als die *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl treten muss. Da sich in der vorliegenden Nummer der Berichte jetzt auch Hr. Witt gegen die bisher geltende und von ihm speciell vertretene Ansicht, dass der Diazorest stets die Parastellung aufsuche, erklärt und Beweise zu ihrer Beseitigung beibringt, so veranlasst uns dies auch unsere inzwischen gewonnenen Erfahrungen mitzuthemen.

Nach der von Mazzara gegebenen Vorschrift lassen sich, trotzdem dieselbe die äquivalenten Mengenverhältnisse auffallend wenig berücksichtigt ³⁾, Azoderivate des Phenols und der Kressole ganz gut herstellen. Hierbei, aber auch beim Einhalten anderer äquivalentgemässer Verhältnisse und Vorschriften bilden sich aus diazotirten Basen und Phenole fast durchgehends gleichzeitig zwei verschiedene Verbindungen, welche sich durch kalte verdünnte Natronlauge von einander trennen lassen. Dies ergab sich z. B. für die Einwirkungsprodukte von

Diazobenzol auf $\left\{ \begin{array}{l} \text{Phenol-} \\ \text{o- und p-Kressol} \end{array} \right.$

und von Diazobenzol, den Diazocumolen (aus flüssigem und festem Cumidin), sowie von Diazoxylo } auf Resorcin.

Doch fanden wir unsere Vermuthung, dass die beiden gleichzeitig entstehenden Producte Isomere sein möchten nicht bestätigt, vielmehr unterscheiden sich die alkaliunlöslichen sofort durch ihren viel höheren Stickstoffgehalt von ihren alkalilöslichen normalen Begleitern.

Auch sind die alkaliunlöslichen keineswegs immer Disazoverbindungen, wie man nach den interessanten Arbeiten von Wallach und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2858.

²⁾ Gazzetta chimica italiana Bd. IX, S. 424.

³⁾ Zur Darstellung von Oxyazobenzol sollen z. B. 30 g Kaliumnitrit auf 20 g Anilinnitrat und 20 g Phenol angewandt werden, so dass ein grosser Ueberschuss von Kaliumnitrit und von Phenol vorhanden ist.

Fischer vermuthen könnte und wir es auch in einem Fall bestätigt fanden. Beim *o*- und *p*-Kressol z. B. zeigen sie einen so hohen Stickstoffgehalt und einige so abweichende Eigenschaften, dass wir unsere Ansicht über die Verbindungsklasse, welcher sie angehören, bis zur Beendigung der in Gang befindlichen Versuche vorbehalten müssen.

Phenylazo(*p*-)kressol, $C_6H_5-N::N-C_6H_3\begin{matrix} OH (1) \\ CH_3 (4) \end{matrix}$, wurde nach Mazzara's Vorschrift dargestellt. Statt in Ammoniak haben wir die Verbindung in verdünntem Alkali gelöst, die Lösung mit Essigsäure gefällt und mehrmals aus verdünntem Spiritus umkrystallisirt. So wurde sie in prachtvoll goldglänzenden, dem Musivgold ähnlichen, gestreckten Blättchen erhalten, welche den von Mazzara angegebenen Schmelzpunkt 108^0 zeigten. In kleinen Mengen vorsichtig erhitzt verflüchtigen sie sich fast unzersetzt. In kaltem Alkali sind sie vollständig löslich. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit braunrother Farbe; in kaltem Alkohol sind sie entgegen den Angaben von Mazzara leicht löslich. Thierische Faser färben sie licht kanariengelb.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 74.02 | 73.58 pCt. |
| H | 5.77 | 5.66 » |
| N | 14.03 | 13.21 » |

Der nicht unbeträchtliche in Alkali unlösliche Theil des Reactionproductes wurde mit etwas Natriumalkoholat in Lösung gebracht und aus dieser Lösung mit Wasser gefällt, wobei man ihn sofort in braunen Nadeln erhält, die sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen lassen. Sie sind ganz aschefrei, also keine Alkaliverbindung. Mazzara hat dieses Nebenprodukt übersehen.

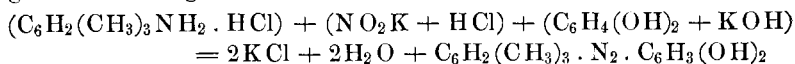
Phenylazo(*o*-)kressol $C_6H_5-N::N-C_6H_3\begin{matrix} OH (1) \\ CH_3 (2) \end{matrix}$ wurde ganz ebenso dargestellt und gereinigt, wie die Paraverbindung. Hübsche goldglänzende Blättchen oder Nadeln, welche bei $128-130^0$ schmelzen, in kaltem Alkali vollständig löslich sind, Wolle gelb färben und sich mit brauner Farbe in Schwefelsäure lösen.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 73.32 | 73.58 pCt. |
| H | 5.93 | 5.66 » |
| N | 13.63 | 13.21 » |

Auch hier bildet sich gleichzeitig ein alkaliumlöslicher Farbstoff, über den später berichtet werden soll.

Um auch über die Verhältnisse, welche beim Resorcin statthaben, einen vorläufigen Aufschluss zu gewinnen, wurde zunächst das Cumyl-

azoresorein, $C_6H_2(CH_3)_3N = N \cdot C_6H_3(OH)_2$, aus flüssigem Cumidin mittelst des gewöhnlichen Verfahrens durch Vermischen äquivalent gestellter Lösungen nach der Gleichung:



dargestellt. Verdünntes Alkali zerlegte das Reaktionsprodukt in einen alkalilöslichen und einen alkaliumlöslichen Theil.

Der alkalilösliche Theil, welcher nach dem Fällen mit Säure aus Alkohol in kleinen rrothen Nadeln erhalten wird, hat die oben angegebene Zusammensetzung, wie folgende Analyse zeigt:

| | Gefunden | Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 70.07 | 70.31 pCt. |
| H | 6.32 | 6.25 » |
| N | 11.11 | 10.93 » |

Er löst sich mit grünlich gelbbrauner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und schmilzt unter lebhafter Zersetzung unscharf etwas oberhalb 200°.

Der in Alkali unlösliche Theil stellt möglicherweise die Disazoverbindung, das Cumylazoresoreinazocumyl, $(C_6H_2(CH_3)_3N_2)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$, dar.

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|----------|-------|------------|
| C | 70.74 | — | 71.64 pCt. |
| H | 6.36 | — | 6.46 » |
| N | 14.55 | 14.63 | 13.93 » |

Doch liegen die Zahlenwerthe für mehrere hier mögliche Formeln einander zu nahe, um bei der nicht völligen Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen diese Annahme schon jetzt als völlig gesichert anzusehen, zumal der Farbstoff im Gegensatz zu Wallach's alkaliumlöslichen Disazoresorcinen sich in concentrirter Schwefelsäure nicht mit blauer, sondern mit kirschrother Farbe löst.

Wir setzen diese Arbeit fort; für heute lag uns daran, in Ergänzung der letzten Mittheilung des Einen von uns die Sachlage beim *p*-Kresol mitzutheilen und gleichzeitig darauf hinzuweisen, dass das Material der Azofarbstoffe durchaus viel complicirter ist als man bisher angenommen hat.

Berlin. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.