

## Mittheilungen.

### 93. E. Nölting und O. Kohn: Ueber Azo- und Disazoverbindungen der Kresole<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Azoverbindungen der Kresole ist bis jetzt wenig bekannt. Es liegt nur eine Angabe von Mazzara<sup>2)</sup> über das Phenylazoparakresol vor,  $C_6H_5N=N-C_6H_3<\begin{matrix} CH_3 & (1) \\ OH & (4) \end{matrix}$ , welches durch Vermischen von salpetersaurem Anilin, Kaliumnitrit und Parakresol in sehr verdünnter, wässriger Lösung erhalten, aber nicht näher untersucht wurde, und eine Notiz von Stebbins<sup>3)</sup> über Phenylazokresolsulfonsäure (aus Steinkohlentheerkresol).

Es schien uns demnach von einigem Interesse, die Untersuchung dieser Körper aufzunehmen. Das Parakresol, in dem das sonst durch die Azogruppe ersetzte Wasserstoffatom durch ein Methyl vertreten ist, musste sich voraussichtlich anders verhalten als wie seine beiden Isomeren.

Dies hat sich denn auch im Laufe der Untersuchung bestätigt. Wir lassen hier zunächst eine kurze Zusammenfassung unserer Resultate folgen und werden dann unsere Versuche im Einzelnen beschreiben.

Parakresol verbindet sich mit Diazoverbindungen mit derselben Leichtigkeit, wie die nicht in der Parastellung substituirten Phenole. Der Diazorest ( $C_6H_5N=N-$ ,  $C_6H_4<\begin{matrix} SO_3H \\ N=N \end{matrix}$  u. s. w.) geht zum Hydroxyl in die Orthostellung.

Disazoverbindungen liessen sich nicht erhalten.

Eine Nitrosoverbindung darzustellen, gelang ebenfalls bis jetzt noch nicht.

Ortho- und Metakresol geben mit Diazoverbindungen Oxyazokörper, in denen die Azogruppe die Parastellung dem Hydroxyl gegenüber einnimmt.

<sup>1)</sup> Obige Arbeit wurde im hiesigen Laboratorium im Sommer 1882 angefangen und im Sommer 1883 vollendet. Die Resultate sind dem Comité de Chimie der Societe Industrielle de Mulhouse in den Sitzungen vom 13. December 1882, 14. Februar, 13. Juni, 11. Juli 1883 kurz mitgetheilt und auch im *Moniteur scientifique* 1883, sowie in der *Chemiker-Zeitung* abgedruckt worden.

<sup>2)</sup> *Gazzetta chimica italiana* Bd. IX, S. 424; diese Berichte XII, 2367.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 718.

Beide liefern mit Leichtigkeit Disazoverbindungen. In diesen sowohl als in dem Griess'schen Phenyl-disazophenol stehen die beiden Azogruppen zu dem Hydroxyl in Para und Ortho, also in Meta zu einander. Die Nitrosoverbindungen lassen sich ebenfalls ohne Schwierigkeit darstellen; die Nitroso-Gruppe nimmt dem Hydroxyl gegenüber die Parastellung ein<sup>1)</sup>.

### I. Azoverbindungen des Parakresols.

Phenylazoparakresol,  $C_6H_5N=N-C_6H_3(OH)(CH_3)$ . Zur Darstellung dieses Körpers modificirten wir das Verfahren von Mazzara in der Weise, dass wir zuerst Diazobenzolchlorid darstellten und dieses in eine stark alkalische Lösung von Parakresol einfließen liessen. Beide wurden durch darin schwimmendes Eis gekühlt. Wir wandten z. B. an:

Anilin . . . . .	20 g
Salzsäure von 30 pCt. . . . .	52 g
Wasser . . . . .	400—450 ccm <sup>3</sup>
Titrierte Natriumnitritlösung, entsprechend .	15 g NaNO <sub>2</sub> ;

andererseits:

Parakresol . . . . .	22 g,
----------------------	-------

gelöst in überschüssiger Natronlauge und auf etwa 500 ccm verdünnt. Beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten schied sich sofort ein orange-gelber Niederschlag ab, der sich beim Stehen vermehrte und nach 24 Stunden abfiltrirt wurde. Derselbe ist freies Phenylazoparakresol und krystallisirt aus Benzol oder Benzol und Ligroin in schönen, orange-gelben Blättchen, die den von Mazzara für Phenylazoparakresol angegebenen Schmelzpunkt 108—109° besitzen.

Wir glaubten zuerst, dass hier eine Disazoverbindung vorläge, aber dies ist nicht der Fall, wie die Stickstoffbestimmung und später auch die Reduktion zeigte.

	Berechnet für	Gefunden
$C_6H_5N=N-C_7H_6OH$	$(C_6H_5N=N)_2C_7H_5OH$	
N	13.21	12.90 pCt.
	17.72	

Aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren eine mit der obigen identische Substanz gefällt, die nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist.

Schmierer und Nebenprodukte bilden sich gar nicht, so dass die Ausbeute der theoretischen fast gleichkommt.

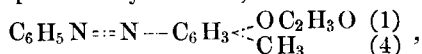
<sup>1)</sup> Das Nitrosometakresol ist seither von Bertoni (Gazzetta chimica XII, 302; diese Berichte XVI, 242) beschrieben worden; wir haben dasselbe in Folge dessen nicht weiter untersucht.

Sowohl der direkt ausgeschiedene wie der aus der alkalischen Lösung gefällte Antheil lösen sich wenig in concentrirten, leicht in verdünnten, warmen Alkalien.

Eine Disazoverbindung des Parakresols darzustellen, gelang nicht, weder durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Parakresol, noch durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf in Alkali gelöstes Phenylazoparakresol. Man erhält in beiden Fällen letzteren Körper, verunreinigt durch die Zersetzungsprodukte des Diazobenzolchlorids; nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte er jedoch den Schmelzpunkt  $108^{\circ}$  und ergab bei der Analyse 13.01 pCt. Stickstoff.

Bei einem Versuche haben wir z. B. das Phenylazoparakresol (7 g) in verdünnter Natronlauge vollständig gelöst, dann nach dem Erkalten und Hinzufügen von Eis das aus 3 g Anilin bereitete Diazobenzolchlorid eingetragen. Obgleich die Temperatur auf  $0^{\circ}$  gehalten wurde, entwickelte sich sofort Stickstoff und schied sich Harz aus. Nach 2 Tagen war alle Diazoverbindung zersetzt. Es wurde abfiltrirt und das Filtrat angesäuert. Aus demselben erhielten wir 4 g Phenylazoparakresol zurück. Der Niederschlag war harzig, und aus demselben liess sich nichts anderes als noch ein wenig Phenylazoparakresol isoliren.

#### Phenylazoparaacetylkresol,

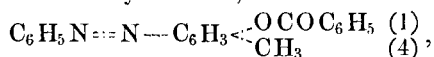


erhält man leicht durch Erwärmen des obigen Körpers mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid in kleinem Ueberschusse. Man giesst in Wasser, krystallisirt aus verdünntem Alkohol um und erhält so feine, gelbe Nadeln, die bei  $67\text{—}68^{\circ}$  schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	70.82	70.51 pCt.
H	6.51	5.69 »
N	11.02	10.79 »

Das Acetylderivat ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton. Carbonate verseifen es nur langsam, Alkalien schneller; am besten gelingt die Verseifung mit alkoholischer Salzsäure. Das regenerirte Phenylazoparakresol zeigt alle Eigenschaften der Ausgangssubstanz.

#### Phenylazoparabenzoylkresol,

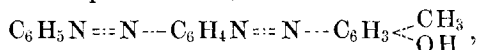


wird erhalten durch Erwärmen mit Benzoylchlorid, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfindet; die Reaction kann man auch in ätherischer oder Benzollösung vornehmen.

Gelbe Nadeln, bei 113° schmelzend, leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol löslich, leicht in Aether, Chloroform und Kohlenwasserstoffen. Wird von Carbonaten gar nicht, von Alkalien nur schwierig angegriffen.

	Berechnet	Gefunden
N	8.86	8.94 pCt.

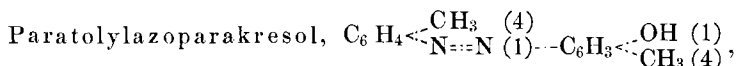
Azobenzolazoparakresol,



bildet sich nicht ganz so leicht wie das entsprechende Anilinderivat, und die vollständige Diazotirung des Amidoazobenzols bietet einige Schwierigkeiten.

Am besten vertheilt man salzsaures Amidoazobenzol in etwas Alkohol, fügt noch ein Molekül Salzsäure hinzu, giesst sodann in Wasser, kühlt mit Eis und setzt unter fortwährendem Schütteln das Natriumnitrit hinzu. Hat man freies Amidoazobenzol, so löst man es in möglichst wenig heissem Alkohol, setzt 2 Moleküle Salzsäure hinzu und verfährt sonst wie oben. Man lässt einige Zeit stehen und giesst alsdann in die gekühlte, alkalische Lösung des Parakresols. Nach einigen Stunden erwärmt man zur Beendigung der Reaktion. Der Azokörper, der in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist, scheidet sich ab und wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt. Kleine, braune Nadeln, bei 160° schmelzend, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Kohlenwasserstoffen, ziemlich leicht in heissem Eisessig. Alkalien nehmen ihn in der Kälte gar nicht, in der Hitze wenig auf; Schwefelsäure löst ihn unzersetzt mit rothvioletter Farbe.

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.87 pCt.



wird in absolut derselben Weise wie die entsprechende Phenylverbindung dargestellt.

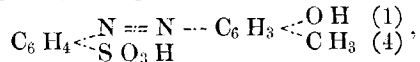
Krystallisirt aus Toluol in röthlichen Krystallen oder gelben Täfelchen, die bei 112—113° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, ebenso in Aether, Chloroform und den Kohlenwasserstoffen.

	Berechnet	Gefunden
N	12.39	12.45 pCt.

Die Acetylverbindung bildet aus Eisessig krystallisirt gelbe Nadeln, Schmp. 91°, die Benzoylverbindung krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelben Nadelchen, die bei 95° schmelzen.

Wie wir weiter unten zeigen werden, entsteht dasselbe Azokresol aus dem Amidoazoparatoluol von Witt und Noelting<sup>1)</sup>, dessen Constitution bekannt ist; hierdurch wird die aus der Reduktion abgeleitete Formel der Azoparakresolverbindungen bestätigt.

Parasulfophenylazoparakresol,



erhält man leicht durch Einwirkung von Diazobenzolsulfonsäure auf alkalisches Parakresol.

Man löst in Wasser 200—300 ccm:

Natronhydrat (100 pCt.) . . . . .	8 g
Sulfanilsäure . . . . .	32 g
Natriumnitrit (100 pCt.) . . . . .	12.1 g

und fügt zu der mit Eis gekühlten Lösung

Salzsäure (30 pCt.) . . . . .	43—45 g
-------------------------------	---------

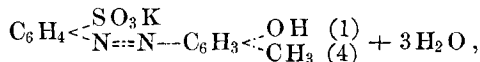
lässt etwa eine Viertelstunde stehen und giesst in eine stark alkalische Lösung von

Parakresol . . . . .	20 g.
----------------------	-------

Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit beträgt etwa einen halben Liter. Dieselbe färbt sich dunkel gelbroth, lässt aber keinen Niederschlag absitzen. Nach einiger Zeit säuert man mit Salzsäure an, wodurch das saure Natriumsalz ausgefällt wird. Man reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren, löst es sodann in möglichst wenig siedendem Wasser, fällt mit concentrirter Salzsäure die freie Säure aus, und reinigt dieselbe durch Krystallisation aus verdünnter Salzsäure. Sie bildet gelbbraune Blättchen mit violettem Flächenschimmer und löst sich leicht selbst in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem, sehr schwer in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Ausstossung stechend riechender Dämpfe und Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle.

Mit Basen bildet sie meist gut krystallisirte Salze.

Das saure Kaliumsalz,

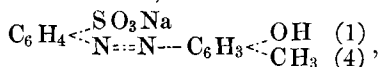


wird durch Erwärmen der wässrigen Lösung der freien Säure mit Chlorkalium erhalten. Schön gelbe Blättchen, die schon in kaltem Wasser ziemlich löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	15.46	15.27 pCt.
K	11.78	11.68 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 78.

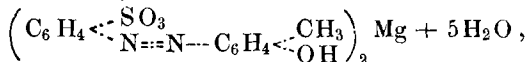
Das saure Natriumsalz,



in gleicher Weise aus der Säure mittelst Chlornatrium erhalten, bildet ebenfalls schöne gelbe in kaltem Wasser lösliche Blättchen.

	Berechnet	Gefunden
Na	7.31	7.06 pCt.

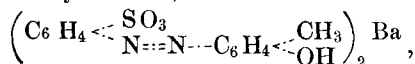
Das saure Magnesiumsalz,



wird aus einer mit etwas Salzsäure versetzten Lösung der freien Säure durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia erhalten. Es bildet prächtige gelbbraune Blättchen, die in kochendem Wasser leicht, in kaltem fast gar nicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
5H <sub>2</sub> O	15.11	14.96 pCt.
Mg	3.93	3.72 «

Das saure Baryumsalz,



wird erhalten durch Fällung der mit etwas Salzsäure versetzten Lösung der freien Säure mittelst Chlorbaryum. Aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt bildet es schöne gelbbraune Tafeln.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in kochendem nur schwer löslich. Es ist wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
Ba	17.66	17.76 pCt.

Die freie Säure sowohl, wie die Salze in saurer Lösung färben Seide und Wolle schön gelb, von einer mehr in's Orange ziehenden Nuance als die entsprechenden Phenolderivate.

#### Sulfonirung des Phenylazoparakresols.

Man löst Phenylazoparakresol in 4 bis 5 Mal seinem Gewichte Schwefelsäure von 100 pCt., fügt die einem Molekül Schwefelsäureanhydrid entsprechende Menge von rauchender Schwefelsäure<sup>1)</sup> hinzu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, bis sich eine Probe in

<sup>1)</sup> Wir arbeiten hier im Allgemeinen mit einer Säure von 60—65 pCt. Anhydridgehalt. Dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, also weit bequemer zu handhaben, als die krystallisirte Pyroschwefelsäure mit 45 pCt. Schwefelsäureanhydrid.

Wasser klar löst. Man giesst sodann in wenig Wasser, wodurch die freie Säure ausgeschieden wird, aus der Salze dargestellt wurden. Das Natriumsalz war wasserfrei und ergab den für das saure Natriumsalz der Monosulfonsäure berechneten Gehalt.

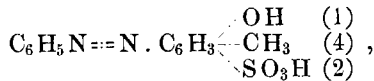
	Berechnet	Gefunden
Na	7.31	7.19 pCt.

Die freie Säure sowohl, wie andere zum Vergleich dargestellte Salze verhielten sich absolut wie die aus Paradiazobenzolsulfonsäure und Kresol erhaltenen.

Waren diese auf verschiedenen Wegen dargestellten Säuren wirklich identisch, so musste die durch Sulfonirung erhaltene bei der Reduktion Sulfanilsäure liefern. Dies ist in der That der Fall; neben derselben entsteht kein Anilin, noch haben wir eine andere Amidobenzolsulfonsäure auffinden können.

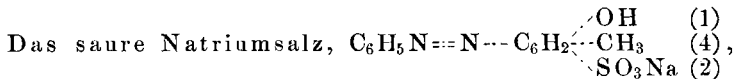
Die Sulfanilsäure wurde durch ihre physikalischen Eigenschaften, Darstellung ihres Natriumsalzes, Ueberführung in Chinon und Tribromanilin (Schmp. 119°) als solche charakterisirt.

Phenylazoparakresolsulfonsäure,



beim Sulfoniren von Parakresol erhält man mit gewöhnlicher Schwefelsäure eine Sulfosäure von der Constitution  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OH} \quad (1) \\ \text{---} \text{CH}_3 \quad (4) \\ \text{---} \text{SO}_3\text{H} \quad (2) \end{array}$  1).

Dieselbe verbindet sich mit Leichtigkeit in alkalischer Lösung mit Diazverbindungen und liefert in Wasser lösliche Farbstoffe. Untersucht wurde das Einwirkungsprodukt von Diazobenzolchlorid. Die freie Azosäure aus der concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit viel überschüssiger Salzsäure ausgefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt, bildet kleine, rothbraune Täfelchen, oder aus verdünnter Lösung Nadeln, die selbst in kaltem Wasser leicht, in Alkohol aber schwer löslich sind.

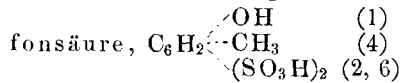


bildet rothbraune Blättchen, leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich. Es krystallisirt wasserfrei. Seine angesäuerten Lösungen färben Wolle und Seide in ähnlichen Tönen wie die isomere aus Sulfanilsäure.

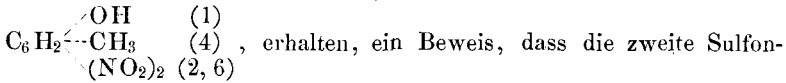
	Berechnet	Gefunden
Na	7.31	7.12 pCt.

1) Engelhardt und Latschinoff, Zeitschrift für Chemie 1869, S. 619.

Einwirkung von Diazoverbindungen auf Parakresoldisul-

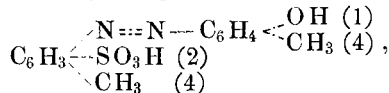


Die Parakresoldisulfonsäure ist ebenfalls von Engelhardt und Latschinoff dargestellt worden. Die Stellung der zweiten Sulfon-  
gruppe war nicht bekannt; wir haben durch ganz kurzes Erwärmen  
derselben mit verdünnter Salpetersäure glatt Dinitroparakresol,

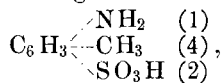


gruppe sich dem Hydroxyl gegenüber ebenfalls in der Orthostellung  
befindet. Weder Diazobenzolchlorid noch Diazobenzolsulfonsäure ver-  
binden sich mit dieser Säure<sup>1)</sup>.

Metasulfoparatolylazoparakresol,

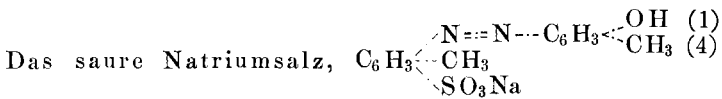


wurde aus der Diazoverbindung der Paratoluidinsulfonsäure,



in der gleichen Weise wie die Sulfanilsäureverbindung dargestellt.

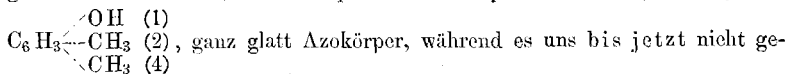
Sie bildet rothbraune Kryställchen mit stark violettem Flächen-  
schimmer, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.



bildet gelbe, glänzende, in kaltem Wasser leicht lösliche Blättchen.  
Es ist wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
Na	7.01	7.05 pCt.

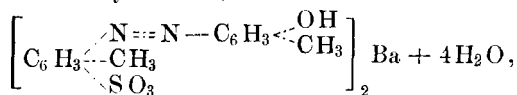
<sup>1)</sup> Es scheint, dass, wenn in einem Phenol die Parastelle und die zwei  
Orthostellen besetzt sind, Diazoverbindungen gar nicht oder nur schwierig  
einwirken. Ist nur die Parastellung, oder diese und eine Orthostellung be-  
setzt, so erhält man Azoverbindungen mit derselben Leichtigkeit wie beim  
Phenol selbst. So liefern, nach Versuchen, die im hiesigen Laboratorium aus-  
geführt worden sind, Parabromphenol, Phenolparasulfonsäure, Metaxylenol,



lungen ist, solche aus Tribromphenol, und trotz mannichfaltiger Versuche, aus  
Mesitol,  $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \quad (1) \\ \text{---}(\text{CH}_3)_3 \quad (2, 4, 6) \end{array}$  zu erhalten. Ebenso ist es uns noch nicht  
gelungen, aus dem Mesidin eine Amidoazoverbindung zu erhalten.



## Das saure Baryumsalz,



krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in kleinen rothbraunen Nadelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	9.44	9.73 pCt.
Ba	18.34	18.24 >

## Reduktion der Azoparakresolverbindungen.

Um die Stellung der Azogruppe zum Hydroxyl in den oben beschriebenen Verbindungen zu ermitteln, bot die Reduktion ein einfaches Mittel. Wir führten dieselbe mit Zinn und Salzsäure, resp. saurem Zinnchlorür aus und erhielten auf diese Weise aus dem Phenylazoparakresol, Anilin neben Amidoparakresol. Die Trennung bietet jedoch Schwierigkeiten, immerhin erhielten wir genug Amidokresol, um es mit dem aus dem Sulfanilsäurederivat erhaltenen zu vergleichen und völlige Identität zu constatiren. Dass dem Sulfanilsäurederivat die gleiche Constitution zukommt, wie dem aus Diazobenzol erhaltenen, beweist ja auch schon die Ueberführung des letzteren in ersteres durch Sulfoniren. Bei der Sulfonsäure ist die Trennung sehr einfach. Zu den ersten Versuchen diente reines analysirtes Baryumsalz, später copulirten wir Diazobenzolsulfonsäure mit Parakresol, fällten aus der rohen Lösung das Baryumsalz mittelst Salzsäure und Chlorbaryum, und unterwarfen es direkt nach dem Auswaschen der Reduktion.

Da wir stets dasselbe und immer nur ein Amidokresol erhielten, scheint uns bewiesen, dass, wenigstens unter den von uns eingehaltenen Bedingungen, sich aus Diazoverbindungen und Parakresol nur eine einfache Azoverbindung bildet.

Die Reduktion wurde, wie gesagt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit Zinn und Salzsäure oder saurem Zinnchlorür bewerkstelligt. Nachdem die gelbe Farbe völlig verschwunden war, wurde ziemlich stark eingeeengt, von der ausgeschiedenen Sulfanilsäure, resp. sulfanilsaurem Baryum, abfiltrirt, sodann stark mit Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und die Flüssigkeit im Schwefelwasserstrom eingedampft. Aus der stark concentrirten Lösung wurde das Amidokresol mittelst Natriumcarbonat in Form von grauen Blättchen ausgefällt. Die Mutterlaugen, mit Aether ausgeschüttelt, ergaben noch eine sehr kleine Menge eines identischen, aber weniger reinen Produktes. Das Amidokresol wurde schnell abfiltrirt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, in absolutem Aether gelöst und die Lösung mittelst gasförmiger Salzsäure gefällt.

Das salzsaure Salz, an der Pumpe abfiltrirt und mit absolutem Aether gewaschen, bildet ein aus weissen Nadelchen bestehendes Pulver, das sich selbst an der Luft wochenlang ohne Veränderung aufbewahren lässt. Es ist nothwendig, bei allen diesen Operationen schnell zu arbeiten, denn in Lösung und in unreinem Zustande verschmieren sich sowohl das Amidokresol wie sein Chlorhydrat sehr leicht.

Letzteres ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether und Benzol; auf dem Wasserbade fängt es schon an zu sublimiren. Seine wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth<sup>1)</sup>. Die Lösung des freien Amidokresols zeigt diese Reaktion nicht.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.24	22.01 pCt.

Aus dem Chlorhydrat nochmals mit Bicarbonat in Freiheit gesetzt und aus Aether oder besser Benzol umkrystallisirt, bildet das

Amidoparakresol,  $C_6H_3$   $\begin{matrix} \nearrow OH & (1) \\ -CH_3 & (4) \\ \searrow NH_2 & (2) \end{matrix}$ , glänzende weisse Blätt-

chen, die bei 135° schmelzen und sich ohne Zersetzung unbeschränkt aufbewahren lassen. (Wir besitzen Präparate, die vor mehr als Jahresfrist dargestellt worden sind.) Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, viel schwerer in den Kohlenwasserstoffen und Wasser. Es sublimirt leicht in prächtig weissen Blättchen oder Nadeln, die ebenfalls bei 135° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	68.29	68.36 pCt.
H	7.32	7.68 »
N	11.37	11.22 »

Vom Parakresol können sich nur zwei Amidokresole ableiten, in denen die NH<sub>2</sub>-Gruppe zum Hydroxyl in Meta oder in Ortho steht. Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit A. Collin<sup>2)</sup> gezeigt, dass die Metaamidophenole dieselben Farbreaktionen geben wie die Metadiamine mit Nitrit, Diazverbindungen, Nitrosodimethylanilin u. s. w. Unser Amidokresol in dieser Richtung geprüft, ergab ein durchweg negatives Resultat. Es musste demnach eine Orthoamidoverbindung sein, identisch mit der von P. Wagner<sup>3)</sup>, Hofmann und von Miller<sup>4)</sup> untersuchten, aber nicht in freiem Zustande dargestellten

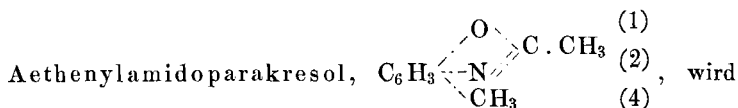
<sup>1)</sup> Diese Reaktion scheint allen Amidophenolen, wo Hydroxyl und Amid in Orthostellung sind, zuzukommen, ebenso wie allen Orthodiaminen.

<sup>2)</sup> Nölting und Collin. Diese Berichte XVII, 268.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 1270.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 573.

Verbindung. Zum Vergleich stellten wir aus Nitroparakresol vom Schmp. 34° das Amidokresol dar und fanden es mit dem unserigen in jeder Beziehung identisch. Aus dem unserigen erhielten wir die Methenylverbindung genau nach den Angaben von Hofmann und von Miller, und fanden den gleichen Schmelzpunkt, 46°. Aus beiden wurden gleichzeitig die Aethenylverbindungen dargestellt, die, wie zu erwarten war, sich als identisch herausstellten. Zur Darstellung grösserer Mengen Amidokresol ist selbstverständlich das Nitroparakresol das bei Weitem bequemere Ausgangsmaterial.

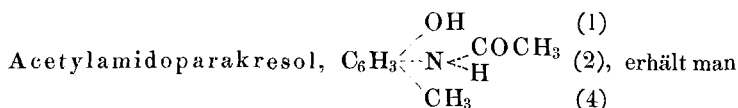


erhalten, indem man salzsaures Amidoparakresol, Essigsäureanhydrid im Ueberschuss und entwässertes Natriumacetat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt und sodann destillirt. Nach mehrmaligem Umdestilliren erhält man eine bei 218—219° (uncorr., 748 mm Barometerstand) siedende Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, die in Wasser sehr schwer, leicht dagegen in Alkohol und Aether löslich ist. Sie löst sich in Säuren, jedoch sind die Salze unbeständig und scheiden leicht wieder freie Base ab; beim Erwärmen liefern sie Acetylamidokresol.

Das Chlorhydrat erhält man am Besten durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit gasförmiger Salzsäure. Es ist ein weisses in Wasser ausserordentlich leicht lösliches Krystallpulver.

Das Chloroplatinat,  $(C_9H_9NO \cdot HCl)_2 + PtCl_4$ , wird aus der concentrirten salzsauren Lösung der Base mittelst starkem Platinchlorid als gelbes Pulver gefällt. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich, in Aether gar nicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.60	27.82 pCt.



sehr leicht durch Erwärmen einer Lösung der Aethenylbase in verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Es scheiden sich alsbald schöne lange weisse Nadeln ab, die durch einmaliges Umkrystalliren aus Wasser gereinigt werden. Sie schmelzen bei 159—160°, sind in Wasser, Alkohol, Benzol und Aether in der Kälte sehr wenig, in der Wärme etwas leichter löslich.

	Berechnet	Gefunden
N	8.48	8.43 pCt.

Hierdurch ist das aus den Azoverbindungen des Parakresols erhaltene Amidokresol sicher als Orthoamidoverbindung charakterisirt.

Sein Isomeres  $C_6H_3$   $\begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{---NH}_2 & (3) \\ \text{---CH}_3 & (4) \end{cases}$ , von Knecht erhalten und von Wallach<sup>1)</sup> in reinem Zustande dargestellt, schmilzt bei 143—144°.

### Constitution der Azo-parakresolverbindungen.

Aus obigen Versuchen folgt, dass in den Azoverbindungen des Parakresols die Azogruppe  $N::N$  sich zum Hydroxyl in Orthostellung befindet, wie dies ja auch bei den Derivaten des  $\beta$ -Naphthols nach Liebermann und Jacobsen<sup>2)</sup> der Fall ist. Wie schon erwähnt, ist es uns auch gelungen, das Amidoazoparatoluol (Paratolyl-azo-paratoluidin) in Paratolylazoparakresol überzuführen, jedoch war die Ausbeute trotz mehrfacher Modification der Versuche eine sehr schlechte. Unter manchen Bedingungen erhielten wir nur Harze, manchmal auch krystallinische, aber in Alkalien unlösliche Körper, die wir nicht näher untersuchten.

Am besten verfährt man folgendermaassen: Man löst die Amidoazoverbindung in concentrirter Schwefelsäure, fügt unter sorgfältiger Kühlung ein Molekül Nitrosylsulfat hinzu, lässt einige Stunden stehen, giesst sodann vorsichtig in Eiswasser und erhitzt langsam bis zum Sieden. Unter reichlicher Stickstoffentwicklung scheidet sich ein rothes Harz ab, welches nach dem Erkalten abfiltrirt, gepulvert und wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgekocht wurde. Der grösste Theil blieb ungelöst. Aus der rothen Lösung wurde nach dem Erkalten durch Salzsäure Paratolylazoparakresol ausgefällt, das nach dem Umkrystallisiren aus Toluol den richtigen Schmelzpunkt, 112—113°, zeigte.

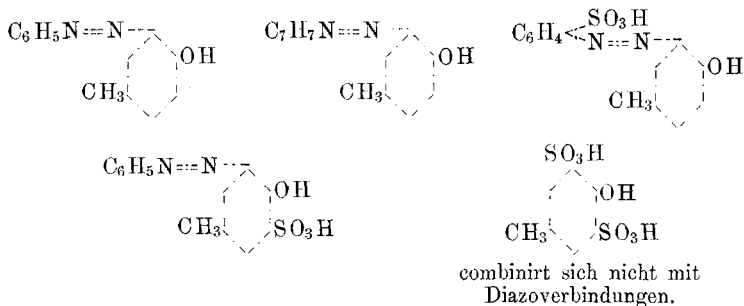
Die Ausbeute ist sehr gering. Die Amidogruppe erscheint demnach in den Amidoazoverbindungen viel weniger leicht durch Hydroxyl ersetzbar zu sein, als in den Aminen, denn bei letzteren erhält man bekanntlich vortreffliche Resultate.

Immerhin kann diese Ueberführung der von uns angenommenen Constitution der Azoparakresolverbindungen als weitere Bestätigung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2834.

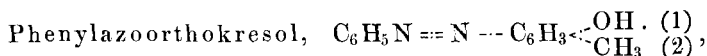
<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1310 und 1791. Ann. Chem. Pharm. CCXI, 36. Nach Versuchen des einen von uns (N.) in Gemeinschaft mit Eugen Wild stellt sich auch in den Azoverbindungen, die man aus Diazokörpern und  $\beta$ -Naphthylamin erhält, die Azogruppe in Ortho ( $\alpha$ ) zum Amid. Durch Reduktion derselben und nachherige Oxydation des Diamins erhält man nämlich  $\beta$ -Naphthochinon. Wir werden hierüber demnächst eingehender berichten.

dienen. Letztere möge noch durch folgendes Schema erläutert werden:



## II. Azoverbindungen des Orthokresols.

Bei der Einwirkung von Diabenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Orthokresol entsteht nur ein ziemlich geringer Niederschlag, während der grösste Theil in der Lösung bleibt. Durch Fällen mit Säure und Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin oder verdünntem Alkohol erhält man das



in schönen gelben, glänzenden Blättchen, die bei 129—130° schmelzen, in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Kohlenwasserstoffen leicht, in Ligroin schwieriger löslich sind. Wie das Phenylazophenol (Oxyazobenzol), hat es noch schwach saure Eigenschaften; es zersetzt zwar Carbonate nicht, löst sich aber leicht in der Kälte in verdünnten Alkalien und Ammoniak mit gelbrother Farbe. Das Bleisalz wird aus der ammoniakalischen Lösung mittelst Bleiessig als gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag ausgefällt.

Die Analyse des Azokörpers ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	73.58	73.24 pCt.
H	5.69	5.97 »
N	18.21	13.25 »

Das aus der alkalischen Lösung direkt ausgeschiedene Produkt besteht aus einem Gemisch von etwas Natriumsalz des obigen Körpers mit Phenyldisazoorthokresol. Man behandelt es zunächst mit verdünnter Säure, sodann mit kaltem Alkohol, in dem der Azokörper leicht, die Disazoverbindung schwer löslich ist, und krystallisirt aus siedendem Alkohol um. Man erhält so das

Phenyl-disazoorthokresol,  $(C_6H_5N=N)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ ,

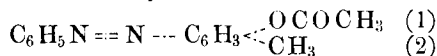
in rothbraunen Blättchen, die bei 114°—115° schmelzen, in kaltem Alkohol sehr schwer, in kochendem leichter löslich sind, überhaupt von allen Lösungsmitteln schwieriger aufgenommen werden, als der Azokörper. Alkalien lösen es erst beim Erwärmen mit gelbrother Farbe, in Carbonaten und Ammoniak ist es unlöslich. Kalte Schwefelsäure giebt eine rothe Lösung. Den gleichen Körper erhält man einfacher durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolechlorid auf eine alkalische Orthokresollösung. Der grösste Theil scheidet sich direkt ab, der Rest wird aus dem Filtrat mit Säure ausgefällt; manchmal ist diesem noch etwas des einfachen Azokörpers beigemischt.

Die Analyse ergab genau auf den Disazokörper stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	72.15	71.98	— pCt.
H	5.06	5.33	— »
N	17.72	18.19	17.97 »

Mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, liefert die Disazoverbindung ein Acetylderivat, das aus verdünntem Alkohol in schön gelben Nadeln krystallisirt, die bei 120—121° schmelzen. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Alkalien und Salzsäure in der Wärme regeneriren die ursprüngliche Verbindung; kalte Salzsäure ist ohne jegliche Einwirkung.

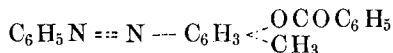
Phenylazoorthoacetylkresol,



durch Erhitzen des Azokörpers mit Acetanhydrid oder Chloracetyl erhalten, bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schöne gelbe Täfelchen vom Schmelzpunkt 81—82°. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Von Carbonaten wird es nur schwer verseift, leichter von verdünnten Alkalien oder alkoholischer Salzsäure.

	Berechnet	Gefunden
N	11.02	11.05 pCt.

Phenylazoorthobenzoylkresol,

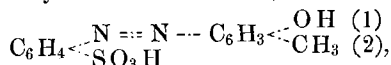


bildet kleine gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 110—111°, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, so wie in Aether,

Chloroform und Aceton. Von Carbonaten wird es gar nicht, von Alkalien nur schwierig angegriffen.

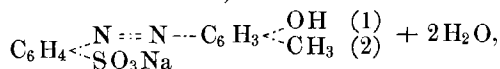
	Berechnet	Gefunden
N	8.86	8.86 pCt.

Parasulfophenylazoorthokresol,



wird in der gleichen Weise wie die analoge Verbindung des Parakresols dargestellt. Die freie Säure krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in kleinen, rothbraunen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, in Alkohol fast gar nicht löslich sind.

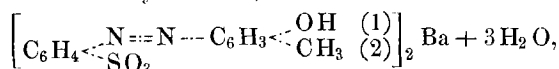
Das saure Natriumsalz,



bildet schöne, gelbe, selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen, die bei 120° ihr Krystallwasser verlieren.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	10.28	10.54 pCt.
Na	7.31	7.25 »

Das saure Baryumsalz,



krystallisirt in gelben Täfelchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich sind.

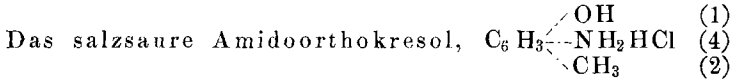
	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	6.98	6.68 pCt.
Ba	17.66	17.83 »

Reduktion der Azoorthokresolverbindungen.

Da im Orthokresol die Parastelle frei ist, so war von vornherein zu erwarten, dass sich bei der Reduktion der Azoverbindungen ein Amidokresol bilden würde, in dem die Amidogruppe zum Hydroxyl sich in Para befindet. Den Versuch haben wir bei der Sulfosäure mit grösseren Mengen durchgeführt und in gleicher Weise wie bei der entsprechenden Verbindung des Parakresols das Amidokresol isolirt und gereinigt. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in kleinen weissen Blättchen, die bei 172—173° schmelzen; durch Sublimation, wobei es auch in Nadeln erhalten wurde, stieg der Schmelzpunkt auf 174 bis 175°. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, schwerer in Wasser

und Kohlenwasserstoffen. Mit Chromsäure erhält man Toluchinon vom Schmelzpunkt 67—68°, wodurch bewiesen wird, dass die Amidogruppe zum Hydroxyl die Parastellung einnimmt.

Das gleiche Amidokresol erhält man durch Reduktion von Nitrosoorthokresol (vergl. die folgende Abhandlung), für welches wir auf anderem Wege ebenfalls die Parastellung nachgewiesen haben.



durch Fällen einer ätherischen Lösung der Base mit gasförmiger Salzsäure erhalten, bildet ein weisses Krystallpulver, das im Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Mit Eisenchlorid färbt es sich nicht, wodurch es sich von dem isomeren Derivat des Parakresols unterscheidet. Beim Erwärmen der Lösung erhält man Chinon.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.24	22.35 pCt.

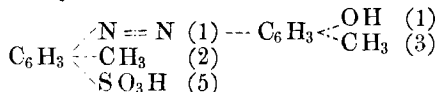
#### Azoverbindungen des Metakresols.

Phenylazometakresol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} (1) \\ (3) \end{array}$ . Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Metakresol erhält man einen unlöslichen Niederschlag und eine stark gefärbte Lösung, die wie beim Orthokresol verarbeitet wurden. Wie bei diesem, bestand der Niederschlag hauptsächlich aus der Disazonverbindung, während der einfache Azokörper aus der Lösung mit Säure gefällt und in bekannter Weise gereinigt wurde.

Am Ligroin krystallisirt das Phenylazometakresol in schönen gelben Nadeln, die bei 109° schmelzen. In Alkohol ist es schon in der Kälte leicht löslich; ebenso wird es leicht aufgenommen von Aether, Chloroform und Kohlenwasserstoffen. Mit Alkalien und verdünntem Ammoniak bildet es gelbrothe Salze; Carbonate zersetzt es nicht.

	Berechnet	Gefunden
C	73.58	73.37 pCt.
H	5.66	6.02 »
N	13.21	13.15 »

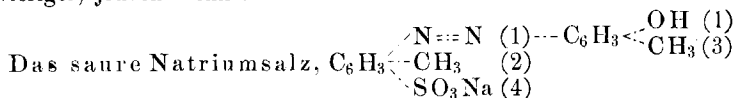
#### Sulfoorthotolylazometakresol,



Wird aus der, nach Neville und Winther dargestellten Sulfonsäure des Orthotoluidins und Metakresol in üblicher Weise dargestellt. Die freie Säure bildet kleine rothbraune Krystalle mit violettem



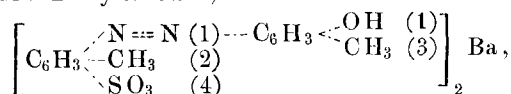
Flächenschimmer und ist schon in kaltem Wasser leicht, in Alkohol schwieriger, jedoch ziemlich leicht in der Hitze löslich.



bildet kleine gelbe Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Es krystallisirt wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
Na	7.01	6.94 pCt.

Das saure Baryumsalz,



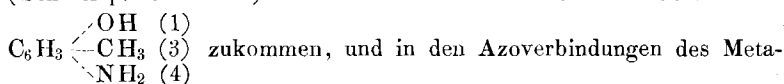
besteht aus gelben, in kaltem Wasser fast unlöslichen, in siedendem leichter löslichen Blättchen.

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.34	18.17 pCt.

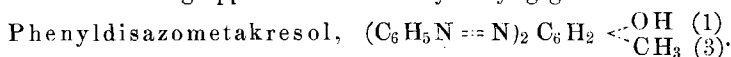
Die Azoverbindungen des Ortho- und Metakresols färben Seide und Wolle orangegelb.

#### Reduktion der Azo-metakresolverbindungen.

Durch Reduktion und übliche Reinigung erhielten wir ein Amido-metakresol, welches aus Benzol in weissen, bei 151° schmelzenden Warzen krystallisirte. Mit Chromsäure oxydirt lieferte es Toluchinon (Schmelzp. 67—68°). Es muss ihm demnach die Constitution



kresols steht die Azogruppe ebenfalls dem Hydroxyl gegenüber in Para.



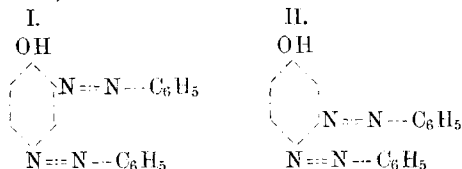
Wie erwähnt, bildet diese Verbindung den Hauptbestandtheil des bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Metakresol erhaltenen in Alkalien unlöslichen Niederschlages, aus dem es in gleicher Weise wie das entsprechende Derivat des Orthokresols isolirt wird. Direkt erhält man es, indem man zwei Moleküle Diazobenzol in eine alkalische Lösung von Metakresol gießt. Aus Alkohol krystallisirt es in rothbraunen Blättchen oder Wärczchen, die bei 149° schmelzen. In diesem Falle liegt also der Schmelzpunkt der Disazoverbindung höher, während beim Phenol und Orthokresol die einfachen Azoverbindungen höher schmelzen. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, leichter in siedendem, ebenso in Aether, Chloroform und Benzol. Verdünnte Kalilauge löst es erst beim Erwärmen.

	Berechnet	Gefunden
C	72.15	72.31 pCt.
H	5.06	5.42 »
N	17.72	17.89 »

Die Acetylverbindung krystallisirte aus verdünntem Alkohol in kleinen gelbbraunen Nadeln, die bei 156—157° schmolzen.

### Constitution der Disazoverbindungen des Phenols und der Kresole.

Ueber die Stellung der zweiten Azogruppe im Phenylidisazophenol ist bislang nichts bekannt. Bei der Reduktion musste man ein Diamidophenol erhalten und durch Vergleich mit den bekannten konnte man Aufschluss über dessen Constitution erhalten. Die Diamidophenole sind sehr zersetzlich, dagegen war bei ihren Aethern grössere Beständigkeit vorauszusehen. Im Uebrigen verhalten sich sowohl die Alkohol- als auch die Säureäther der amidirten Phenole in ihren Reaktionen wie Amine<sup>1)</sup>. Da die eine Azogruppe sowohl im Phenol, wie in den beiden Kresolderivaten zum Hydroxyl in Para steht, so kann die zweite in Bezug zu derselben sich nur noch in Meta oder Ortho befinden und, je nachdem dem Phenylidisazophenol die Formel I oder II zukommt,



mussten sich die aus den Aethern desselben erhaltenen Diamidophenol-äther wie Meta- oder Orthodiamine verhalten.

Der Versuch hat zu Gunsten der Formel I entschieden.

Phenylidisazomethylphenol,  $(C_6H_5N=N)_2C_6H_3OCH_3$ , wurde dargestellt durch Auflösen von 3 g Phenylidisazophenol in circa 20 ccm absolutem Alkohol, Hinzufügen von 0.4 g Kalium und, nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, von 2—2.5 g Jodmethyl. Nachdem durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade die Reaktion vollendet war, wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand durch Waschen mit Wasser vom Jodkalium befreit und sodann aus Lignoïn unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so kleine, gelbe Warzen, die in kaltem Alkohol schwierig, in siedendem sowohl wie in Aceton, Chloroform, Aether und Benzol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°; durch Erwärmen mit Alkalien wird Phenylidiazophenol zurückgebildet.

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.39 pCt.

<sup>1)</sup> Vergl. Nötting und von Salis; diese Berichte XIV, 986; XV, 1859.

Phenyldisazoacetylphenol,  $(C_6H_5N=N)_2C_6H_3OC_2H_3O$ , wird aus dem Phenyldisazophenol durch mehrstündiges Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es kleine gelbe bei  $116^{\circ}$  schmelzende Nadeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind. Durch Alkalien oder alkoholische Salzsäure wird es leicht, durch Carbonate nur schwierig verseift.

	Berechnet	Gefunden
N	16.28	16.40 pCt.

Phenyldisazobenzoylphenol,  $(C_6H_5N=N)_2C_6H_3OC_7H_6O$ , wird aus dem Disazokörper mittelst Benzoylchlorid dargestellt, und krystallisirt aus Alkohol, in dem es in der Kälte schwer löslich ist, in kleinen gelben Nadeln, die bei  $138-139^{\circ}$  schmelzen und von Alkalien nur schwierig verseift werden.

#### Reduktion der Disazoverbindungen.

Um jegliche Gefahr des Verseifens zu vermeiden, wurden die Aether der erwähnten Disazoverbindungen in der Kälte in Eisessig gelöst, unter Vermeidung von Erwärmung mit Zinkstaub reducirt, die Lösung mit Wasser verdünnt, vom Zinkstaub abfiltrirt, und in derselben direkt die Prüfungen auf Diamine ausgeführt. Die Gegenwart der primären Base beeinträchtigt die Reaktionen der Meta- (und auch die meisten der Para-) Diamine nicht. Durch Zusatz von Nitrit zu der mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten Lösung entstand Braunfärbung, mit Diazobenzolchlorid Orangefärbung und schliesslich ein orangener Niederschlag (Chrysoidin), mit Nitrosodimethylanilin oder besser mit Dimethylphenylendiamin und einem Oxydationsmittel die Witt'sche Neutralfarbenreaktion. Dies Verhalten ist durchaus charakteristisch für Diamine, Diamidosäuren oder Diamidophenoläther, in denen sich die Amidgruppen zu einander in Metastellung befinden.

Die drei Aether des Phenyldisazophenols, sowie die Acetyl-derivate der beiden Disazokresole zeigten absolut das nämliche Verhalten, so dass man wohl berechtigt ist allen diesen Körpern die gleiche Constitution zuzuschreiben.

Da das Parakresol keine Disazoverbindung lieferte, muss man annehmen, dass wohl eine Azogruppe, nicht aber zwei zum Hydroxyl in Orthostellung zu treten vermögen.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.