

223. C. Liebermann u. St. v. Kostanecki: Einiges über Azoverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. März von Hrn. C. Liebermann.)

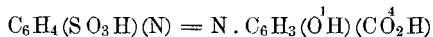
Seit unseren letzten Mittheilungen¹⁾ über Azoverbindungen sind in diesen Berichten mehrere Abhandlungen²⁾ erschienen, welche es uns wünschenswerth erscheinen lassen, unsere weiteren Resultate gleichfalls zu veröffentlichen.

Aus dem Aufsatz der HHrn. Nölting u. Kohn ergibt sich, dass dieselben, wie es auf dem vielbetretenen Gebiet der Azofarbstoffe leicht geschehen kann, in derselben Richtung wie wir gearbeitet haben, und zu denselben Resultaten, zum Theil schon vor uns und in grösserer Vollständigkeit als wir, gelangt sind. Wir haben daher auch unsere Untersuchung in einigen Theilen eingestellt und bezüglich anderer in der Richtung geändert, glaubten indessen von der Fortsetzung derselben aus dem Grunde nicht abstehe zu sollen, weil uns die Azoverbindungen, zumal wegen des Hineinspielens mehr oder weniger sicher durchgearbeiteter Patente, eine weitere wissenschaftliche Behandlung sehr wohl zu vertragen scheinen.

Das Folgende schliesst unmittelbar an unsere vorerwähnte letzte Abhandlung an.

¹⁾ Liebermann, diese Berichte XVI, 2358, und Liebermann und Kostanecki, diese Berichte XVII, 130.

²⁾ Griess (diese Berichte XVII, 338) und Nölting und Kohn (diese Berichte XVII, 351). Herr Griess wundert sich, dass ich in der im November 1883 publicirten Abhandlung noch besonders darauf aufmerksam gemacht habe, »wie unrichtig die weitverbreitete Ansicht sei, dass die Diazogruppe bei ihrem Eintritt in die Phenole immer die *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl aufsuche«, und dass ich noch nach dieser Richtung hin Versuche in Aussicht stellte, nachdem er bereits Ende 1882 (diese Berichte XV, 2190) »die Irrigkeit dieser Ansicht nicht allein ausgesprochen, sondern auch experimentell bewiesen habe.« Hierzu möchte ich bemerken, dass mir, unbeschadet meiner grössten Hochschätzung der ebenso ausgezeichneten wie correcten Arbeiten von Griess, dieser Beweis ebenso wenig wie der von Mazzara der Bedeutung der Frage gemäss genügend geführt schien, da Hr. Griess sich begnügt hatte, in einer Fussnote mehr die Existenz der Verbindung:



anzudeuten, als Beläge für ihre Constitution, auf welche es mir vor Allem ankam, beizubringen. Das Vorliegen des Bedürfnisses, diese Frage durch neue Versuche zum Abschluss zu bringen, ergibt sich vielleicht am besten aus den unabhängig von einander unternommenen gleichzeitigen und gleichgerichteten Arbeiten von Nölting u. Kohn einer- und Kostanecki und mir andererseits.

Liebermann.

Die Spaltungsprodukte des Phenylazo(*p*)kressols ($C_6H_5-N=N \cdot C_6H_3(OH)(CH_3)$ (1:4) und des Phenylazo(*o*)kressols mit Zinn und Salzsäure haben wir mit demselben Resultat wie Nölting und Kohn untersucht. In beiden Fällen wurde aus dem Zinndoppelsalze mit Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt, das Filtrat durch lebhaftes Kochen im Schwefelwasserstoffstrom schnell eingengt, die Anschüsse des salzsauren Salzes durch Absaugen vom salzsauren Anilin getrennt, und aus dem in wenig Wasser gelösten Salz die Base durch wenig starken Ammoniaks gefällt.

Phenylazo(*p*)kressol gab dabei ein Amido(*p*)kressol, welches aus siedendem Benzol in hübschen farblosen Nadeln krystallisirte, die den Schmelzpunkt 136° (Nölting giebt 135° , Wallach je nach der Reinigung $138-139^{\circ}$ oder $143-144^{\circ}$ an) zeigten. Die von Knecht²⁾ für die Verbindung $C_6H_3(OH)(CH_3)(NH_2)$ 1:4:2 angegebene Farbenreaction, die nach Wallach der reinen Substanz nicht eigen ist, zeigte sie nicht.

Phenylazo(*o*)kressol gab unter denselben Umständen ein Amido(*o*)kressol, welches in Wasser nicht unbeträchtlich, in Alkohol leicht, dagegen in Aether, Benzol und Chloroform zu schwer löslich für die Krystallisation ist, die daher aus siedendem Xylol bewirkt wurde. Es schmilzt unter Schwärzung bei 176° (Nölting $174-175^{\circ}$). Mit Eisenchlorid giebt es eine rothe Färbung.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)(CH_3)(NH_2)$
N	11.59	11.39 pCt.

Alkaliunlösliche Nebenprodukte der Azophenole.

In der vorigen Mittheilung gaben wir an, dass bei der Einwirkung von Diazobenzollösung auf Phenol, *o*- und *p*-Kressol und von Diazobenzol- und Diazocumollösung auf Resorcin sich gleichzeitig mit den alkalilöslichen Azofarbstoffen alkaliiunlösliche Verbindungen bilden.

Es wurde schon angedeutet, dass die letzteren Verbindungen keine Isomeren der ersteren seien. Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes hat es sich gezeigt, dass sie in den Einzelfällen verschiedenen Verbindungsklassen angehören und dass ihre Entstehung zum Theil von den Versuchsbedingungen abhängt. So fanden wir z. B., dass man alkalilösliches Phenylazo(*p*)Kressol mit Ausschluss alkaliiunlöslicher Nebensubstanzen erhält, wenn man das Mischungsverhältniss:³⁾

¹⁾ Diese Berichte XV, 2834.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 91.

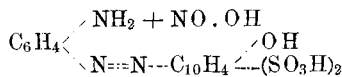
³⁾ Auch Nölting und Kohn geben ein, diese Bedingungen erfüllendes, Verhältniss an.

- 1) 10 g $C_6H_7N \cdot HCl$ (1 Mol.) in 4 Liter Wasser,
- 2) 7 g KNO_2 (1 Mol.) + 30 g 20 pCt. Salzsäure (2 Mol.) in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser,
- 3) 9 g *p*-Kressol (1 Mol.) + 15 g KOH (3 Mol.) in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser wählt, welches einen kleinen Ueberschuss von Alkali enthält, und wenn man dem Gemisch von 1 und 2, vor dem Zusatz zur Lösung 3 die genügende Zeit lässt, das Diazosalz zu bilden.

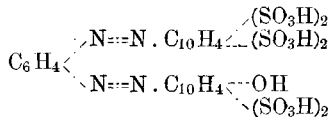
Letztere Bedingung scheint bei derartigen Azotirungen überhaupt von einiger Bedeutung zu sein, wie dies eine kurze Ueberlegung auch sogleich klar macht. Kurz nach dem Vermischen der salzsauren Base mit ihrem Aequivalent salpetriger Säure existirt offenbar das Diazosalz noch nicht, sondern beide Substanzen befinden sich noch verbunden neben einander. Bringt man nun diese Mischung unmittelbar zu dem phenolartigen Körper, so befindet sich letzterer unter Verhältnissen, unter denen er auch im Allgemeinen Nitrososubstitutionsprodukte zu bilden im Stande ist¹⁾: z. B. $C_6H_4(OH)_2 + NO_2H = H_2O + NO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Die schliessliche Bildung der Azoverbindung ist durch diesen Eintritt der Nitrosogruppe indess keineswegs behindert. Vielmehr kann sie nun als eine secundäre Reaktion der Aminbase auf die Nitrososubstanz erfolgen: z. B. $C_6H_5NH_2 + NO \cdot C_6H_3(OH)_2 = H_2O + C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_3(OH)_2$.

1) Ein solcher Fall der getrennten Wirkung der Bestandtheile von Diazoverbindungen scheint z. B. bei der Bildung des letzthin (diese Berichte XVII, 344) von Nietzki beschriebenen blauen Farbstoffs vorzuliegen. Nietzki erhält letzteren aus diazotirter Amidophenylazonaphtoldisulfosäure



durch Eintragen in die alkalische Lösung eines weiteren Moleküls Naphtol-disulfosäure und scheint ihn deshalb für den Diazofarbstoff:



anzusehen, wie dies auch Caro und Griess (diese Berichte XVII, 608) annehmen. Wir haben nun aber gefunden, dass der blaue Farbstoff auch bei Weglassung des 2. Mol. Naphtoldisulfosäure entsteht, wenn man die diazotirte erste Verbindung einfach in Alkali, am besten in verdünntes Ammoniak, einträgt. Offenbar ist daher die Reaktion nur eine Nitrosirung, durch die behufs Diazotirung zugefügte salpetrige Säure in der alkalischen Lösung bewirkt; hierdurch schwindet auch das Auffällige eines blauen Azofarbstoffs. — Bezüglich ähnlicher Fälle von Nichtazotirung siehe Meldola, Journ. chem. Soc. 1884, S. 119. Anmerk.

Dieser Vorgang spielt sich möglicherweise bei der üblichen Darstellung der Azofarben öfter ab als es auf den ersten Blick scheinen möchte. Die Frage kommt nämlich deshalb im Allgemeinen nicht zur Entscheidung, weil, da die Nitrosogruppe für ihren Eintritt fast durchgehend dieselben Stellungen wie die Diazogruppe bevorzugt, nach beiden Reaktionsarten identische Verbindungen entstehen müssen. Dennoch liegt es auf der Hand, dass hierdurch (also auch durch verschieden schnelle Handhabung des Processes) besondere Verhältnisse eintreten können, je nachdem die Nitrosogruppe in die eine oder andere der gleichzeitig anwesenden Substanzen leichter oder etwa sogleich mehrmals eintritt.

Bei unseren ersten Darstellungen des Phenylazo(*p*)kressols hatten wir absichtlich die etwas absonderlichen Mischungsverhältnisse Mazzara's beibehalten und dieselben auch zur Darstellung von Phenylazo(*o*)kressol und Phenylazophenol (Oxyazobenzol) der Controlle halber benutzt. Hierbei traten in besonderer Menge die alkaliiunlöslichen Verbindungen auf, die wir aber, aufmerksam geworden, auch bei den Darstellungen mit molekular richtigeren Mischungen wiederfanden. Gereinigt wurden die alkaliiunlöslichen Nebenprodukte durch Lösen in alkoholischem Natron und Ausfällen mit Wasser; umkrystallisirt wurden sie durch vorsichtigen Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung, wobei sie sich in hellgelben bis braunen Nadeln ausschieden.

Obwohl wir bemerkt hatten, dass die alkaliiunlöslichen Verbindungen in allen drei Fällen beim Erhitzen mit Salzsäure Stickstoff entwickelten, hielten wir sie doch ursprünglich ihres ungemein verschiedenen Aussehens wegen nur für verschiedene Glieder ein und derselben Körperklasse. Erst durch die Analyse erkannten wir alle drei als das nämliche Diazoamidobenzol; wir haben sie aber auch dann noch einzeln durch die meisten Reaktionen des Diazoamidobenzols — Zerlegung durch Kochen mit Salzsäure, Umlagerung in Amidoazobenzol, Darstellung des charakteristischen blauen salzsauren Salzes des Letzteren — hindurchgeführt, um uns ihrer Identität zu versichern; durch geeignetes Umkrystallisiren bekamen wir sie endlich auch zu gleichartigem Aussehen.

	Gefunden					Berechnet für
	Nebenprodukte aus			Phenylazo-		$C_6H_5N=NHC_6H_5$
	<i>p</i> -Kressol			<i>o</i> -Kressol		
C	72.08	—	—	73.15	—	73.10 pCt.
H	6.12	—	—	5.99	—	5.58 »
N	21.15	21.35	21.31	21.24	21.14	21.32 »

Dergleichen alkaliiunlösliche Nebensubstanzen sind aber durchaus nicht immer Diazosubstanzen. Die Verfolgung derselben bei den Resorcinderivaten hat uns vielmehr gezeigt, dass es bei diesen durch-

gehends Diazoverbindungen sind, welche sich vom Resorcin besonders leicht zu bilden scheinen.

Phenylazoresorcin. Die Mischung von 1 Mol. salzsauren Diazobenzols wurde zu 1 Mol. Resorcin gegeben, welches mit 1 Mol. Kali versetzt war. Die Endconcentration betrug etwa 4 g salzsaures Anilin + Resorcin p. Lit. Flüssigkeit. Die beiden gleichzeitig entstandenen Farbstoffe wurden durch kaltes Alkali getrennt. Besser geschieht dies noch durch Alkohol, in welchem der alkalilösliche Theil äusserst leicht, der in Alkali nicht unlösliche, sondern nur schwerer lösliche zweite Farbstoff aber sehr schwer löslich ist.

Das in Alkali lösliche Phenylazoresorcin $C_6H_5-N=N-C_6H_3(OH)_2$ ist bereits von Typke¹⁾ u. A. ausführlich beschrieben worden, weshalb wir es hier unerwähnt lassen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 168° (Typke 161°, Wallach 167—169°).

Die zweite Verbindung hatte eigenthümliche Schicksale gehabt. Typke hatte sie bereits in Händen und giebt ihren Schmelzpunkt zu 215 an, bemerkte aber nicht ihr abweichendes Verhalten gegen Alkali und hält sie — Mangels von Analysen — für isomer mit der vorhergehenden. Wallach²⁾ spricht diese Verbindung ganz richtig für ein Phenyl diazoresorcin, glaubt sie aber als identisch mit seiner gleich zusammengesetzten Verbindung annehmen zu dürfen, deren Alkalilöslichkeit und Schmelzpunkt sie zu theilen schien. Die Verbindung selbst nach Typke's Angaben darzustellen, gelang merkwürdigerweise weder Wallach noch Richard Meyer³⁾, was für den oft durch scheinbare Kleinigkeiten veränderten Verlauf der Azotirungsvorgänge um so bemerkenswerther ist, als sich diese Verbindung nach unserem Verfahren im Verhältniss von etwa 25 pCt. zum Phenylazoresorcin bildet, und, wie wir fanden, unter Benutzung so starker Concentrationsverhältnisse, wie sie z. B. Nölting zur Darstellung von Phenylazo(*p*)kressol anwendet, sogar in überwiegender Menge (66 pCt. der Gesamtmenge) auftritt.

Phenyl disazoresorcin $(C_6H_5N_2)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$ ist in Alkohol sehr schwer löslich, 1 Lit. kochender Alkohol löst nur wenige Gramm der Verbindung. Es krystallisirt in grossen, breiten, rothen Nadeln, welche bei 220—222° schmelzen. Zum Umkrystallisiren löst man es zweckmässig in heissem Chloroform, in dem es leicht löslich ist und fällt mit Alkohol. In stärkerem Alkali ist die Verbindung löslich, doch lässt sie sich durch nicht stärkere als $\frac{1}{8}$ Normal-Kalilösung vom Phenylazoresorcin trennen.

1) Diese Berichte X, 1576.

2) Diese Berichte XVI, 2816.

3) Diese Berichte XVI, 1329.

	Gefunden		Berechnet
C	67.96	—	67.92 pCt.
H	4.72	—	4.40 »
N	18.02	16.93	17.60 »

Diese Verbindung kann weder Wallach's α noch sein β -Resorcin-disazobenzol sein, sowohl wegen der angegebenen Lösungsverhältnisse in Alkali, als weil die Lösungsfarbe unserer Verbindung in Alkali braungelb (Wallach's α bordeauxroth), die in conc. Schwefelsäure gleichfalls braungelb (W.'s α rein roth, β rein indigoblau) ist. Da ihre Eigenschaften, denen von Wallach's α -Verbindung immerhin noch nahe kommen, haben wir auch noch ihre Acetylverbindung dargestellt.

Phenylidisazodiacetylresorcin $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(O_2C_2H_3O)_2$ krystallisirt in orange Nadeln, welche bei $137\text{--}138^\circ$ schmelzen (W.'s α -Verbindung schmilzt dagegen bei $183\text{--}184^\circ$).

	Gefunden	Berechnet
N	14.20	13.93 pCt.

Unser Phenylidisazoresorcin würde daher als ein drittes Isomeres der Formel $(C_6H_5N_2)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$, von welchen die Theorie 4 zulässt, erscheinen, falls sie nicht etwa eins der gleichzusammengesetzten Azobenzolazoresorcine $C_6H_5\text{---}N\text{---}N\text{---}C_6H_4\text{---}N\text{---}N\text{---}C_6H_3(OH)_2$ wäre. Von diesen hat Wallach auch bereits zwei beschrieben, mit denen unsere Verbindung nicht übereinstimmt, aber die Theorie gestattet für diesen zweiten Fall noch eine grosse Zahl von (9 weiteren) Isomeren. Durch die Spaltung unserer Verbindung haben wir indess die Zweifel betreffs ihrer Constitution ganz beseitigen können, sie ist in der That das dritte Phenylidisazoresorcin.

Mit Zinn und Salzsäure spaltet sie sich nämlich in Anilin und Diamidoresorcin $C_6H_2 \begin{matrix} \diagup (OH)_2 \\ \diagdown (NH_2)_2 \end{matrix}$. Beide Spaltungsstücke lassen sich z. Th. schon dadurch trennen, dass man die Lösungen der gemischten Zinndoppelsalze, ebenso wie nach dem Entfernen des Zinns die der salzsauren Salze soweit eindampft, dass sie zu einer festen Krystallmasse erstarren, die man auf Porzellan absaugt, wo die leichter löslichen Salze des Anilins sich in das Porzellan¹⁾ einsaugen. Eine vollkommene Trennung erzielt man leicht, indem man zur concentrirten Lösung des salzsauren Salzes verdünnte Schwefelsäure giebt; hierbei oder eventuell auf nachträglichen Zusatz von etwas Alkohol scheidet sich das schwer lösliche Sulfat des Diamidoresorcins in Krystallen aus. Eine Wiederholung dieser Trennung ergibt letzteres Salz vollkommen rein.

¹⁾ Aus diesem konnte leicht das Anilin gewonnen werden.

Die letztere Reaktion ist bereits von Fitz¹⁾ zur Reinigung seines aus Binitrosoresorcin durch Reduktion erhaltenen Biamidoresorcins benutzt worden, er fand für das Sulfat desselben $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Dasselbe Resultat ergab unser Salz:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2SO_4H_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$
S	12.19	12.07 pCt.
H ₂ O	11.06	10.19 »

Der Wasserverlust findet zwischen 80 und 100° statt. Dieselbe Zusammensetzung leitet sich aus der Analyse des salzsauren Salzes ab.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2 \cdot 2HCl$
Cl	32.38	33.33 pCt.

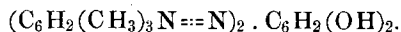
Auch die von Fitz angegebene kornblumenblaue Reaktion mit Eisenchlorid zeigt unsere Verbindung sehr schön, so dass sie zweifellos mit der von Fitz beschriebenen identisch ist.

Mit Alkali zeigt dieses Diamidoresorcin eine sehr schöne, auch anderen Amidoresorcinen²⁾ eigenthümliche Farbenreaktion. Man erhält diese am charakteristischsten, indem man eine kleine Menge in Chloroform suspendirt, salzsauren Salzes mit 2—3 Tropfen Natronlauge schüttelt, die dann missfarben, graugelb erscheinen. Setzt man nun dem Gemisch viel Wasser zu, so färbt sich dasselbe sehr schön kornblumenblau.

Cumylazoresorcin. Das hierbei benutzte Cumidin war das zuerst von Schaper³⁾ beschriebene und von A. W. Hofmann⁴⁾ unter den technischen Methylierungsprodukten des Methylanilins und seiner Homologen aufgefundene, bei 62° schmelzende Amidopseudokumul³⁾. — Auch hier bildete sich ein alkalilöslicher und ein alkalilöslicher Azofarbstoff. Der alkalilösliche ist mit braungelber Farbe in Alkali löslich, krystallisirt in kleinen, rothen, bei 199° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln und hat die normale Zusammensetzung $C_6H_2(CH_3)_3N=N \cdot C_6H_3(OH)_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	10.84	10.93 pCt.

Der alkaliumlösliche Farbstoff ist Cumyldisazoresorcin,



Kleine, rothe Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich.

1) Diese Berichte VIII, 631.

2) Ann. Chem. Pharm. 158, 249 und 164, 6.

3) Zeitschr. Chem. 1867, 13.

4) Diese Berichte XV, 2896.

	Gefunden	Berechnet
C	70.77	71.64 pCt.
H	7.24	6.47 »
N	14.29	13.93 »

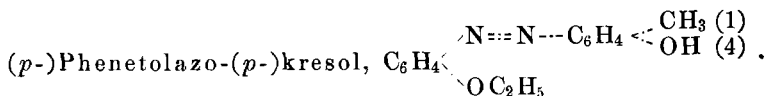
Die gleichzeitige Bildung zweier ganz analoger Verbindungen bei Anwendung von flüssigem Cumidin¹⁾ (vom Siedepunkt 225—231) haben wir bereits in der vorigen Abhandlung nachgewiesen.

Dass aber auch beim Resorcin nicht immer gleichzeitig beide Arten von Verbindungen entstehen, zeigte sich bei Anwendung von *p*-Amidophenetol²⁾ als Diazobestandtheil, wobei allein das alkalilösliche *p*-Phenetolazoresorcin entstand. Es bildet schöne, rothe Blätter, welche in Chloroform leicht, in Alkohol nicht gerade schwer löslich sind, und bei 165—167° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst es braunroth.

	Gefunden	Berechnet
N	11.04	10.85 pCt.

Wir hatten nun die Absicht, einestheils eine Reihe verschiedener Diazoreste in das *p*-Kresol einzuführen, anderentheils verschiedene parasubstituirte Phenole in der gleichen Weise wie das *p*-Kresol zu untersuchen.

Der erste Theil der Aufgabe wurde durch die Publikation von Nölting und Kohn zum Theil gegenstandslos; wir wollen daher diesbezüglich hier nur kurz die Einwirkung von Diazo-*(p-)*phenetol auf *p*-Kresol anführen. Es entsteht dabei:



Zuerst schien es, als ob auch hier eine alkalilösliche und eine unlösliche Verbindung gebildet wäre, beide erwiesen sich aber schliesslich als ein und dieselbe Substanz von mittlerer Löslichkeit in Alkali. Sie bildet goldglänzende Blättchen von unscharfem Schmelzpunkt (103—104°), die sich in sehr wenig alkoholischem Kali sofort lösen, durch viel Wasser aber grossentheils wieder gefällt werden. Heisse Salzsäure entwickelt keinen Stickstoff, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit brauner Farbe.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
N	11.05	11.38	10.93 pCt.

¹⁾ Das Präparat verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. Martius.

²⁾ Aus *p*-Nitrophenetol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt.

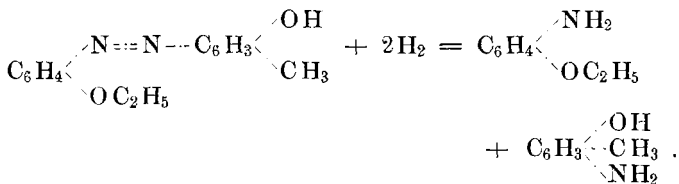
Zum Beweis, dass die vorliegende Verbindung eine Azoverbindung ist, wurde sie mit Zinn und Salzsäure zerlegt. Die beiden Bestandtheile liessen sich in der Weise trennen, dass die nach Ausfällen des Zinns erhaltenen krystallisirten salzsauren Salze unter möglichem Luftabschluss mit Alkali versetzt wurden. Aether nahm hiernach das Amidophenetol auf, welches durch direkten Vergleich identificirt wurde.

Zur Erkennung des *p*-Amidophenetols dient namentlich das beim Eindunsten in langen, spiessigen Nadeln anschliessende salzsaure Salz, welches in schönen, weissen Nadeln sublimirt und bei 234° schmilzt, sowie die rothe, allmählich violette Farbe, welche Eisenchlorid, oder die rothe Färbung und Fällung, welche Chlorkalk in der Lösung des salzsauren Salzes hervorbringen.

Zur Gewinnung des Amido-*p*-kresols wurde die rückständige alkalische Flüssigkeit mit Kohlensäure und Ammoncarbonat übersättigt und das nun freigemachte Amido-*p*-kresol mit Aether ausgeschüttelt. Letzteres zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt 135—137°.

Schnelles Arbeiten ist hierbei unerlässlich, da sich die Base sonst an der Luft oxydirt.

Phenetolazo-*p*-kresol zerfällt daher nach der Gleichung:



Grosse Schwierigkeiten verursachte die Einführung des Diazorestes in andere *p*-substituirte Phenole. Als solche benutzten wir *p*-Chlorphenol¹⁾, *p*-Azophenol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{OH} \\ \diagdown \end{array}$ und *p*-Nitrophenol, welche

wir zumeist gegen Diazokumollösung wirken liessen. Beim Azophenol erhielten wir zwar ein den Azokörpern angehöriges Reaktionsprodukt, doch gelang es nicht, dasselbe in einer für die Untersuchung genügenden Reinheit zu gewinnen.

Bei dem Versuch mit *p*-Nitrophenol blieb letzteres unverändert, die hierbei in hellgelben Blättchen aus der alkalischen Flüssigkeit ausfallende Verbindung war eine Diazoverbindung und erwies sich als Diazoamidocumol²⁾ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{NH} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ sowohl durch die Zusammensetzung:

¹⁾ Hierüber siehe auch Nölting und Kohn, l. c. S. 358 und Griess, l. c. S. 340.

²⁾ Des bei 62° schmelzenden Cumidins.

	Gefunden	Berechnet
C	76.75	76.86 pCt.
H	8.65	8.19 »
N	15.62	14.96 »

als weil die bei 114° unter Zersetzung schmelzende Verbindung sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Cumidin und Cumenol zerlegte. Die Versuche der Azotirung von Phenolen, welche starke elektronegative Substituenten in verschiedenen Stellungen enthalten, schliessen wir hiermit keineswegs ab, sondern halten deren Fortsetzung für durchaus geboten.

Vor der Hand wünschten wir die Azotirfähigkeit eines weiteren paramethylirten Phenols in Angriff zu nehmen. Hierzu schien uns dasjenige Cumenol geeignet, welches aus dem oben erwähnten festen Cumidin durch Ersatz des Amids durch Hydroxyl entstehen muss. Für erstere Verbindung wird nämlich die Stellung der Substituenten $\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4 : 5$ angenommen, wobei also die *p*-Stellung zur Amidogruppe durch Methyl besetzt ist. Allerdings darf nicht unerwähnt bleiben, dass diese Stellung auf einem etwas langen Wege abgeleitet ist und daher vielleicht noch nicht ganz absolut feststeht. Das zu dem festen Cumidin zugehörige Cumenol erhält man aus jenem sehr leicht und glatt, wenn man dessen salzsaures Salz mit der äquivalenten Menge salpetriger Säure in verdünnter Lösung kocht, wobei das mit Wasserdämpfen ungemein leicht flüchtige Cumenol in schönen weissen Nadeln in die Vorlage übergeht. Sie schmelzen bei 67—70° und sieden bei 228—230° (uncorr.). Gegen Eisenchlorid reagieren sie nicht und geben auch mit nitroshaltiger Schwefelsäure keine blaue Reaktion¹⁾, was zu Gunsten der besetzten *p*-Stellung spricht.

Dieses Cumenol $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{OH}(\text{OH} : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4 : 5)$ ist der Azotirung sehr leicht zugänglich. Die von dieser Verbindung erhaltenen Azofarbstoffe haben aber dieselbe sonderbare Eigenthümlichkeit wie die des β -Naphtols, sie sind, sofern nicht etwa Sulfogruppen mit dem Diazorest mit eingeführt werden, alkalionlöslich.

Cumylazocumenol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{N}=\text{N}\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ (mit festem Cumidin dargestellt). In Alkali vollkommen unlösliche orange Nadeln, welche aus Alkohol gut krystallisiren. In concentrirter Schwefelsäure mit orange Farbe löslich. Beim Kochen mit Salzsäure entwickeln sie keinen Stickstoff. Schmelzpunkt 147—148°.

¹⁾ *o*-Kresol verhält sich in dieser Hinsicht wie Phenol: die Lösung der nitroshaltigen concentrirten Schwefelsäure ist blau, bei Eingiessen fällt ein rother Farbstoff, der sich mit blauer Farbe in Alkali löst. Das obige Cumenol verhält sich wie *p*-Kresol. Dieses wird mit concentrirter, nitroshaltiger Schwefelsäure tiefbraun, bei Wasserzusatz tritt Gasentwicklung ein und es scheidet sich kein Farbstoff ab.

	Gefunden	Berechnet
N	10.30	9.93 pCt.

Phenylazocumenol, $C_6H_5N \equiv NC_6H(CH_3)OH$. Die Verbindung bleibt leicht emulsionsartig suspendirt, durch Kochsalzzusatz fällt sie aber gut aus. Aus Alkohol krystallisirt sie in prachtvollen, braunen, lebhaft glänzenden Säulchen, die sich durch ihren niedrigen Schmelzpunkt (93—94°) auszeichnen und im Kleinen, vorsichtig erhitzt, fast unzersetzt destilliren.

	Gefunden	Berechnet
C	75.51	75.00 pCt.
H	6.97	6.66 »
N	11.97	11.66 »

Bei der Spaltung dieser Verbindung mit Zinn und Salzsäure setzt man, weil sie fast geschmolzen auf der Mischung schwimmt und nicht angegriffen wird, etwas Alkohol zu.

Das hierbei entstehende salzsaure Salz des Oxyicumidins ist in Wasser viel schwerer löslich als das salzsaure Anilin. Zur Gewinnung des Oxyicumidins löst man daher die ersten Krystallanschüsse der salzsauren Salze in Wasser auf und fällt mit Sodalösung. Durch Umkrystallisiren aus Benzol oder besser aus Aether gewinnt man die Base leicht rein. Zur Analyse wurde sie sublimirt. Sie sublimirt leicht in weissen Nadeln, welche bei 166—167° schmelzen.

In verdünntem Alkali sind sie löslich. Mit nitroshaltiger, concentrirter Schwefelsäure geben sie eine charakteristische, rothviolette Farbenreaktion. Ihr salzsaures Salz giebt mit Eisenchlorid eine leicht vergängliche Rothfärbung.

	Gefunden	Berechnet
C	71.02	71.52 pCt.
H	8.60	8.60 »

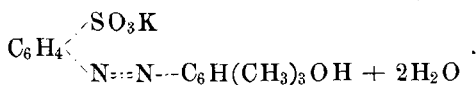
Durch die nähere Erforschung der Constitution dieses Oxyicumidins wird sich auch Aufschluss über die Constitution des für die vorgenannten Azofarbstoffe benutzten Cumenols und über die der Azofarbstoffe selbst gewinnen lassen. Unsere Untersuchung haben wir noch nicht zum Abschluss bringen können. Indessen macht es der Umstand, dass wir beim Erwärmen des Oxyicumidinsulfats mit Chromsäurelösung kein Chinon erhalten konnten, wahrscheinlich, dass in ihm — entsprechend der für das Cumenol angenommenen Constitution — die Amid- und Hydroxylgruppe nicht in gegenseitiger Parastellung stehen.

Durch die Acetylirung des Oxyicumidins hofften wir vielleicht direkter erfahren zu können, ob Amid und Hydroxyl sich in *o*-Stellung befänden. Wir erhielten aber hier keine Anhydroverbindung. Die Acetylirung wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat

ausgeführt. Nach dem Waschen mit Wasser wird das Produkt auf Porzellan vollständig getrocknet und mit wenig Petroleumäther heiss ausgezogen, wobei es rein weiss wird. Man krystallisirt nun aus Benzol um und erhält es in hübschen, schneeweissen Nadeln, welche bei 184—186° schmelzen und sich leicht sublimiren lassen. In Alkali ist die Verbindung unlöslich. Sie ist aber keine Anhydroverbindung, sondern Diacetyloxycumidin.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_3 \begin{matrix} \nearrow NH(C_2H_3O) \\ \searrow O C_2H_3O \end{matrix}$
C	66.02	66.38 pCt.
H	7.52	7.23 »

Sulfanilkaliumazocumenol,



1) 40 g sulfanilsaures Kali nebst 100 g 20procentiger Salzsäure in 2 L Wasser.

2) 16 g salpetrigrsaures Kali in $\frac{1}{2}$ L Wasser.

3) 25 g Cumenol nebst 22 g Kali in $2\frac{1}{2}$ L Wasser.

Nach der Darstellung durch Chlorkalium ausgefällt, wird es in schleimigen, hellgelben Nadeln erhalten, die sich so schlecht filtriren und trocknen lassen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, bildet es aber hübsche, leichtfiltrirbare hellorange Nadeln, die beim Trocknen 2 Moleküle Wasser verlieren und dabei braunroth werden.

	Gefunden	Berechnet für $2H_2O$
H_2O	9.43	9.14 pCt.

Das wasserfreie Salz enthielt:

	Gefunden	Berechnet
K	10.81	10.89 pCt.
S	9.17	8.94 »
C	50.20	50.27 »
H	4.48	4.19 »

Die Spaltung ergab Sulfanilsäure und Amidocumenol, welche sich leicht durch Sodalösung trennen lassen.

Berlin, Organ. Labor. der techn. Hochschule.