

397. R. Nietzki und J. Diesterweg: Ueber Disazoverbindungen.

(Eingegangen am 25. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehr als 10 Jahren berichteten Caro und Schraube¹⁾ auf der Münchener Naturforscherversammlung über eine neue Klasse von Azokörpern, welche sich vom Amidoazobenzol in gleicher Weise ableiten, wie das Oxy- und Amidoazobenzol vom Anilin.

Durch Diazotiren des Amidoazobenzols und Combination mit Anilin oder Phenol wurden die Verbindungen:



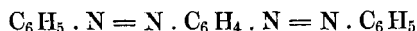
und



dargestellt.

Später hat der Eine von uns diese Reaction zur Darstellung verschiedener Naphtolazofarbstoffe verwerthet, von denen der eine unter dem Namen »Biebricher Scharlach« technische Anwendung findet.

Später hat Wallach für diese Körper den Namen »Disazoverbindungen« in die Wissenschaft eingeführt. Alle Disazoverbindungen der Benzolreihe, deren es verschiedene Kategorien giebt, lassen sich als Derivate einer Substanz, oder vielmehr dreier isomerer Substanzen von der Formel:



auffassen.

Man kann diese Körper mit dem Namen »Disazobenzol« bezeichnen, und den vom Amidoazobenzol abgeleiteten Disazokörpern muss ein Disazobenzol zu Grunde liegen, welches zwei Azogruppen in Parastellung enthält.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war die Darstellung des Disazobenzols, sowie einiger seiner Analoges.

Der Weg war an und für sich gegeben, man hatte nur nöthig, aus dem von Caro und Schraube dargestellten Körper:



die Amidogruppe zu entfernen.

Bei Ausführung dieser Reaction stiessen wir aber auf unerwartete Schwierigkeiten, welche uns zu der Ueberzeugung brachten, dass Caro und Schraube den oben erwähnten Körper wohl kaum im reinen Zustande in Händen hatten. Wir haben zunächst salzsaures Diazoazobenzol aus Amidoazobenzol dargestellt, dasselbe aus der wässrigen Lösung durch Kochsalz abgeschieden und in überschüssigem

¹⁾ Diese Berichte X, 2230.

Anilin gelöst. Als uns diese Methode nicht zum Ziel führte, haben wir das Diazoazobenzol mit Anilin zur Diazoamidoverbindung combinirt. Letztere bildet beiläufig schön gelbrothe bei 119° schmelzende Krystalle, denen die allgemeinen Eigenschaften der Diazoamidoverbindungen zukommen.

Dieser Körper wurde in der vierfachen Anilinmenge gelöst und die moleculare Quantität Anilinchlorhydrat allmählich eingetragen.

In beiden Fällen blieb das Gemisch ca. 24 Stunden bei 40—50° stehen. So sehr wir die Bedingungen abänderten, hatte sich doch stets bei weitem der grösste Theil der Diazoamidoverbindung nicht in den Disazokörper, sondern in gewöhnliches Amidoazobenzol umgelagert.

Das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigte jedoch, dass dem Amidoazobenzol noch eine andere Substanz beigemischt war. In dieser Säure löste sich der Körper wie Amidoazobenzol mit braungelber Farbe, verdünnte man jedoch mit Wasser, so trat bei einem gewissen Punkt eine intensive Grünfärbung auf, welche später in das sonst übliche Roth umschlug.

Die Trennung des in sehr geringen Mengen vorhandenen Products von dem Amidoazobenzol hat viel Schwierigkeiten bereitet, gelang aber schliesslich auf folgendem Wege.

Das durch Salzsäure aus der Anilinlösung gefällte Product wurde unter Zusatz von Ammoniak in Alkohol gelöst, wobei etwas gebildetes Azophenin zurückblieb, und alsdann durch überschüssige Salzsäure daraus wieder gefällt.

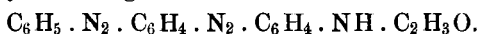
Das so gereinigte Chlorhydrat wurde durch Abwaschen mit verdünnter Alkalilauge in die Base, und diese durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat verwandelt. Durch partielle Krystallisation aus Alkohol liess sich dieses Acetylringsproduct in einen leichter und einen schwerer löslichen Antheil zerlegen. Ersterer war das von Schultz¹⁾ beschriebene Acetylamidoazobenzol. Letzterer das Acetylderivat des gesuchten Amidodisazobenzols. Leider war die Ausbeute an letzterer Substanz eine ausserordentlich geringe.

Aus 1 kg Amidoazobenzol wurden kaum mehr als 10 g von reiner Acetylverbindung erhalten, und es geht daraus wohl hervor, dass sich überhaupt nur wenige Procente des Disazokörpers bilden.

Das Acetylamidodisazobenzol krystallisirt aus heissem Alkohol oder Eisessig in orangegelben, bei 227° schmelzenden Blättchen, welche sich mit concentrirter Schwefelsäure intensiv dunkelgrün färben.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 463.

Die Analyse bestätigte die Formel:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	69.97	69.74	—	pCt.
H	4.98	5.34	—	»
N	20.40	—	20.70	»

Von diesem Acetylderivat lässt sich die Acetylgruppe am besten durch kurzes Kochen mit alkoholischer Kalilauge abspalten.

Beim Erkalten der Lösung krystallisiren gelbe Blättchen aus, welche bei 170° schmelzen. Der Körper ist in Weingeist nur sehr spärlich löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit dunkelrother Farbe, welche auf Zusatz einiger Tropfen Wasser in ein tiefes Blau übergeht. Diese Blaufärbung ist es, welche in Verbindung mit dem Gelb des Amidoazobenzols die grüne Reaction des Rohproducts erzeugt.

Die Analyse zeigte, dass hier das Amidodisazobenzol:



vorliegt.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	71.76	72.14	—	pCt.
H	4.98	5.32	—	»
N	23.08	—	23.08	»

Zur Abspaltung der Amidogruppe wurde der Körper in etwa 100 Theilen Weingeist gelöst, etwa 3 Theile Schwefelsäure und schliesslich etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirt wässriger Lösung hinzugegeben. Nach längerem Kochen und theilweisem Abdampfen des Alkohols wurde Wasser hinzugefügt. Es schied sich eine ziegelrothe Substanz aus, welche einige Male aus Benzol und schliesslich aus Aether krystallisirt wurde.

Der Körper bildet gelbrothe, hübsch ausgebildete Nadeln, von der Farbe des Azobenzols, unterscheidet sich von diesem jedoch durch den höheren Schmelzpunkt, welcher bei 98° liegt. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe.

Die Analyse zeigte, dass hier in der That das gesuchte Disazobenzol:



vorlag.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	75.52	75.17	—	pCt.
H	4.89	5.30	—	»
N	19.56	—	20.05	»

Leider war die schliessliche Ausbeute an dieser interessanten Substanz so gering, dass wir auf ein weiteres Studium derselben verzichten mussten.

Sehr viel leichter gelang es jedoch, einen analogen Körper darzustellen, welcher statt des einen Benzolrestes einen Naphtalinrest enthielt.

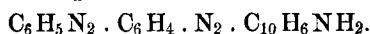
Diazoazobenzolchlorid condensirt sich ausserordentlich leicht sowohl mit α - als mit β -Naphtylamin. Man erhält die Condensationsproducte einfach durch Vermischen der salzsauren Lösungen beider Componenten.

Die α -Verbindung scheidet sich bei längerem Stehen des Gemisches in Form eines dunkelbraun gefärbten Niederschlags aus.

Durch Umkrystallisiren mit Eisessig erhält man das Amidonaphtalindisazobenzol in cantharidengrünen Blättchen, welche bei 170° schmelzen.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief blauer Farbe.

Die Analyse bestätigte die Formel:



	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	75.21	75.38	—	»
H	4.84	5.23	—	»
N	19.94	—	19.98	»

Durch Essigsäureanhydrid wird der Körper in ein Acetylderivat übergeführt, welches in gelbrothen, bei 275° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Die Analyse bestätigte die Formel:



	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	73.27	73.20	—	»
H	4.83	5.10	—	»
N	17.86	—	18.20	»

Das Acetylderivat löst sich mit grüner Farbe in Schwefelsäure. Wurde das Amidonaphtalindisazobenzol in ähnlicher Weise wie die Benzolverbindung mit Natriumnitrit und Alkohol gekocht, so konnte das Reactionsproduct nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schliesslich in Form von gelbbraunen, bei 143° schmelzenden Blättchen erhalten werden.

Die Analyse zeigte, dass hier das gesuchte Naphtalindisazobenzol:



vorlag.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	78.57	78.88	—	pCt.
H	4.76	5.14	—	»
N	16.66	—	16.64	»

Das Naphtalindisazobenzol löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Mit β -Naptylamin condensirt sich das Diazoazobenzolchlorid in derselben Weise. Die entstehende Amidodisazoverbindung krystallisirt aus Alkohol in prachtvoll rothen, büschelförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

für $C_6H_5N_2C_6H_4N_2C_{10}H_8NH_2$	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	75.21	75.32	—	pCt.
H	4.84	5.12	—	»
N	19.94	—	20.20	»

Schwefelsäure färbt die Substanz blau.

Das Acetylderivat bildet rothe, bei 206° schmelzende Blättchen, welche sich mit rother Farbe in Schwefelsäure lösen.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	73.28	73.35	—	pCt.
H	4.83	5.04	—	»
N	17.86	—	17.98	»

Die β -Verbindung verhielt sich ziemlich indifferent gegen Säuren, es gelang nicht, daraus Salze, noch viel weniger eine Diazoverbindung zu erhalten.

Die Elimination der Amidogruppe konnte aus diesem Grunde nicht vorgenommen werden.

Basel, Universitätslaboratorium.