

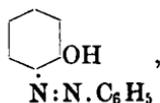
**525. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Phenol und die Synthese des Orthooxyazobenzols.**

(Eingeg. am 7. Nov.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Unter gewissen, früher<sup>1)</sup> besprochenen Umständen verwandelt sich Nitrosobenzol in eine orangerothe Säure von der Formel  $C_{12}H_{10}N_2O$ , welche auf Grund einer analytischen Untersuchung als Orthooxyazobenzol erkannt wurde. Von der Vermuthung ausgehend, dass sich dieser Azofarbstoff wohl auch bei der Combination des Diazobenzols mit Phenol neben dem — wie man weiss — sehr reichlich entstehenden Paraoxyazobenzol bilde, habe ich die altbekannte Kuppelungsreaction<sup>2)</sup> darauf hin untersucht und meine Erwartung bestätigt gefunden. Dass der Orthofarbstoff bisher übersehen wurde, ist dem Umstand zuzuschreiben, dass seine Menge — etwa 1 pCt. des verwendeten Anilins — gegenüber der des Isomeren verschwindend klein ist.

Dass die fragliche Verbindung  $C_{12}H_{10}N_2O$ , welche sowohl aus Nitrosobenzol und Kali als auch aus Diazobenzol und Phenol entsteht, nichts Anderes als Orthooxyazobenzol darstellt, geht aus der schon früher erwähnten Zerlegbarkeit in Orthoamidophenol und Anilin hervor. Die Stichprobe auf die Richtigkeit dieses analytischen Befundes bildet die im Nachfolgenden mitgetheilte Synthese desselben Körpers aus Nitrosobenzol und Orthoanisidin. Beide vereinigen sich leicht zum Orthomethoxyazobenzol,

$C_6H_5 \cdot NO + H_2N \cdot C_6H_4(OCH_3) = H_2O + C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4(OCH_3)$ ,  
und dieses ergibt als Verseifungsproduct



Orthooxyazobenzol,

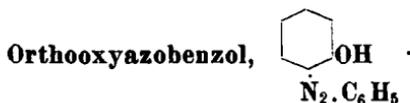
identisch mit der aus Nitrosobenzol und Aetzlauge und der aus Diazobenzol und Phenol erhaltenen Säure  $C_{12}H_{10}N_2O$ .

Auch bei der Wechselwirkung zwischen *p*-Diazotoluol und Phenol wird das als Hauptproduct entstehende, längstbekannte *p*-Tolylazoparaoxyphenyl von sehr geringen Mengen der isomeren Orthoverbindung begleitet. Analoge Beobachtungen wird man zweifelsohne bei vielen anderen »Phenolkuppelungen« machen können, wenn man den

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1939.

<sup>2)</sup> Kekulé und Hidegh, diese Berichte 3, 234.

Nebenproducten die genügende Aufmerksamkeit schenkt. In dieser Beziehung sei übrigens auf frühere Publicationen<sup>1)</sup> verwiesen.



Eine aus 50 g Anilin hergestellte Diazoniumlösung fügte man der äquivalenten Menge einer Phenolatlösung hinzu, welche soviel Aetznatron enthielt, dass dieses nach dem Vermischen der Ingredientien noch vorwaltete<sup>2)</sup>.

Beim Ansäuern der (nicht erst filtrirten) Flüssigkeit schied sich das Gemisch der beiden Farbstoffe als voluminöser Krystallbrei ab, welcher gründlich mit Wasser gewaschen und darauf so lange einem Dampfstrom ausgesetzt wurde, bis das abtropfende Condensat völlig klar blieb. Unter diesen Umständen verbleibt der Parafarbstoff fast vollständig im Rückstand, während die gesammte Menge der Ortho-Verbindung überdestillirt. Der Erstere verflüchtigt sich so langsam<sup>3)</sup> mit Wasserdampf, dass der winzige, mit fortgeführte Antheil das Condenswasser zwar gelb färbt, in demselben aber nahezu ganz gelöst bleibt; der erheblich flüchtigere Orthofarbstoff<sup>4)</sup> scheidet sich im Destillat in hell-orangerothern Krystallflocken ab, welche nur abfiltrirt und ausgewaschen zu werden brauchen, um beinahe rein zu sein.

Zur vollständigen Reinigung benütze man das verschiedene Verhalten der Isomeren gegen alkoholisches Kupferacetat: der Orthokörper scheidet sich nach einigem Stehen in Form eines tabaksbraunen, in kaltem Alkohol fast unlöslichen Salzes ab, während der Parakörper unter gleichen Umständen in Lösung bleibt. Die aus dem Dampfdestillat abfiltrirten und mit Wasser gewaschenen Flocken (vom Schmp. 75<sup>0</sup>) wurden daher in eine heisse, alkoholische Kupferacetatlösung eingetragen; nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war das Orthooxyazobenzol so gut wie quantitativ und in ganz reinem Zustand als Kupfersalz auskrystallisirt<sup>5)</sup>. Im Scheidetrichter mit ver-

<sup>1)</sup> Bamberger und Meimberg, diese Berichte 28, 1888, und Bamberger, diese Berichte 28, 848 ff.

<sup>2)</sup> Orthooxyazobenzol entsteht auch neben dem Parakörper, wenn man die Combination in essigsaurer Lösung vornimmt (d. h. wenn man das Diazoniumsalz in die alkoholische, mit überschüssigem Acetat versetzte Phenollösung eingiesst).

<sup>3)</sup> Mit 400 ccm Wasser etwa 0.03 g.

<sup>4)</sup> Ich überzeugte mich bei dieser Gelegenheit, dass auch das (längst bekannte) Phenylazo-*p*-kresol mässig leicht mit Dampf flüchtig ist.

<sup>5)</sup> Die geringen Mengen Parafarbstoff, welche dem Orthokörper vom Schmp. 75<sup>0</sup> anhaften, bleiben ganz in der alkoholischen Mutterlauge. Der mit Salzsäure zerlegte Trockenrückstand liefert das Paraoxyazobenzol; einmal aus siedendem Ligroin umkrystallisirt, ist es analysenrein (Schmp. 154<sup>0</sup>).

dünnter Salzsäure und Aether durchgeschüttelt, verwandelte es sich in die freie Farbsäure, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in analysenreinem Zustand (Schmp. 82.5—83<sup>o</sup>) zurückblieb.

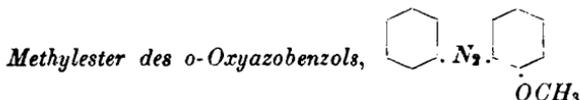
Die Eigenschaften des Orthooxyazobenzols und seines Kupfersalzes sind bereits früher<sup>1)</sup> mitgetheilt worden.

0.1185 g Sbst.: 16.15 ccm N (24<sup>o</sup>, 725 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O$ . Ber. N 14.14. Gef. N 14.52.

Zum Ueberfluss wurde der Farbstoff (0.6 g) mit Zinkstaub (1.5 g), siedendem Wasser (20 ccm) und 10-procentiger Salmiaklösung (0.6 ccm) reducirt, wobei reines Orthoamidophenol (0.3 g, Schmp. 173—173.5<sup>o</sup>) und Anilin (0.25 g) erhalten wurden.

### Synthese des Orthooxyazobenzols aus Nitrosobenzol und Orthoanisidin<sup>2)</sup>.



Eine Lösung von 5 g Nitrosobenzol in 20 ccm Eisessig wurde unter Wasserkühlung mit 5.6 g Orthoanisidin versetzt, — die grüne Farbe schlägt dabei sofort in dunkles Braunroth um — und dann 40 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die inzwischen blaugrün gewordene Flüssigkeit enthielt nach dieser Zeit kein Nitrosobenzol mehr. Durch Hinzufügen genügender Mengen Wasser liess sich das Condensationsproduct — reichlich mit Harz und violetten Farbstoffen durchsetzt — als dickes, dunkelroth gefärbtes Oel zur Abscheidung bringen.

Zur Reinigung wurde es mit Wasserdampf destillirt, welcher es als orangerothes, zähflüssiges, azobenzolähnlich riechendes Oel mit sich führt. In Folge reichlicher Harz- und Farbstoff-Bildung beträgt die Menge desselben nicht mehr als 4.5 g. Da dasselbe weder bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure, noch bei starkem Abkühlen in einem Kältebad Neigung zum Erstarren zeigte, wurde es im luftverdünnten Raum destillirt. Unter einem Druck von 14 mm ging es zur Hauptsache bei 195—197<sup>o</sup> über, nachdem geringe Mengen eines zwischen 190 und 195<sup>o</sup> siedenden Vorlaufs zuerst abdestillirt waren. Nach etwa zwei Wochen langem Stehen im Eisschrank hatte sich der grösste Theil des Destillats in prachtvoll glänzende, dicke

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1950.

<sup>2)</sup> Vgl. die Dissertation von Büsdorf »Ueber Nitrosobenzol«, Köln 1896, p. 54. Die Combination von Nitrosobenzol mit Orthoamidophenol führt nach Auwers und Röhrig nicht zum Orthooxyazobenzol, sondern zu Triphen-dioxazin. (Diese Berichte 30, 990.)

Säulen von orangerother Farbe verwandelt. Sie wurden auf Thon abgepresst und aus warmem Petroläther, zum Schluss noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Orthomethoxyazobenzol krystallisirt in gruppenförmig angeordneten, orangerothern, compacten Nadeln vom Schmp. 40—41°, löst sich in sämmtlichen organischen Solventien — auch in Petroläther — schon in der Kälte sehr leicht auf, ist langsam mit Dampf flüchtig und ertheilt demselben einen azobenzolartigen Geruch.

0.1292 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O$ . Ber. N 13.21. Gef. N 13.39.

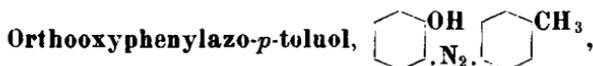
Die

*Verseifung des Methylesters zum Orthooxyazobenzol*

erfolgt leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn der Erstere mit dem gleichen Gewicht frisch bereiteten Aluminiumchlorids innig verrieben wird<sup>1)</sup>. Die sich sogleich durch Selbsterwärmung ankündigende Reaction wurde durch viertelstündiges Erwärmen auf 60—65° zu Ende geführt. Aether entzog dem mit Soda-lösung verriebenen Reactionsproduct das Orthooxyazobenzol. Die klare (nöthigenfalls zu filtrirende) Lösung des Aetherrückstandes in normaler Natronlauge scheidet den Farbstoff auf Säurezusatz in krystallinischen, bei 80° schmelzenden Flocken ab. Durch das oben beschriebene Kupfersalz gereinigt, erscheint er in orangerothern, seideglänzenden Nadeln vom constanten Schmp. 82.5—83°, welche sich mit dem aus Diazobenzol und Phenol hergestellten Präparat in jeder Beziehung identisch erwiesen.

0.1058 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O$ . Ber. N 14.14. Gef. N 14.29.



entsteht in winziger Menge neben der isomeren Paraverbindung bei der Combination des *p*-Diazotoluols mit Phenol. Die Trennung erfolgt nach den beim niederen Homologen gemachten Angaben (s. oben). Auch hier ist es zweckmässig, den aus dem Dampfcondensat abfiltrirten Orthofarbstoff mittels alkoholischer Kupferacetatlösung zunächst in das in kaltem Alkohol kaum lösliche Kupfersalz zu verwandeln und aus diesem mittels Salzsäure und Aether zu regeneriren. Die

<sup>1)</sup> Vgl. Hartmann und Gattermann, diese Berichte 25, 3531.

äusseren Erscheinungen entsprechen der Schilderung des vorigen Abschnitts so genau, dass eine besondere Beschreibung überflüssig ist<sup>1)</sup>.

Orthoxyphenylazo-*p*-toluol krystallisirt aus siedendem Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, bei langsamer Abkühlung in dünnen, intensiv atlasglänzenden, unregelmässig begrenzten Tafeln von goldgelber Farbe, bei schnellerer Ausscheidung in bronzeblänzenden, musivgoldähnlichen Blättchen. Es ist in den organischen Solventien leicht, wenig in Wasser löslich und schmilzt bei 100—100.5°. Verdünnte Aetzlaugen nehmen es mit orangerother Farbe auf.

Es ist mit Dampf (langsam) flüchtig und ertheilt demselben den Geruch des Phenylazo-*p*-Toluols.

Das Kupfersalz — in siedendem Alkohol schwierig, in kaltem äusserst wenig löslich — bildet tabaksbraune, seideglänzende Nadelchen mit grünem, metallischem Oberflächenschimmer.

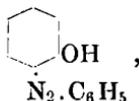
Mit Zinkstaub und siedendem Wasser bei Gegenwart von Salmiak reducirt, zerfällt der Farbstoff in Orthoamidophenol und Paratoluidin. Beide wurden in reinem Zustand isolirt und durch den Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften identificirt.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnicums.

#### 526. Eug. Bamberger: Notiz über die Umlagerung von Azoxybenzol.

(Eingeg. am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Wallach und Belli<sup>2)</sup> haben bekanntlich festgestellt, dass sich Azoxybenzol unter der Einwirkung mässig erwärmter, concentrirter Schwefelsäure in Paraoxyazobenzol umlagert. Gelegentlich einer Wiederholung ihres Versuchs fand ich neben dem Parafarbstoff geringe Mengen der isomeren Orthoverbindung,



welche sich mittels Wasserdampf von jenem leicht abtrennen und unter Benutzung des in kaltem Alkohol äusserst schwer löslichen

<sup>1)</sup> Die geringen Mengen Paraoxyphenylazo-*p*-toluol, welche dem aus dem Dampfcondensat abfiltrirten Orthofarbstoff anhaften, bleiben bei der Behandlung mit alkoholischem Kupferacetat vollständig im Filtrat. Wenn man den Trockenrückstand des Letzteren mit Salzsäure zerlegt, so erhält man den Parakörper, welcher nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin analysenrein ist.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 525; s. auch Wallach und Kiepenheuer, diese Berichte 14, 2617.