

536. B. Prager: Ueber fettaromatische Aminoazokörper.

(Eingegangen am 14. October 1901.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.]

Fettaromatische Azokörper vom Typus des Benzolazoacetessigesters erscheinen, wenn man ihre Enolformen in Erwägung zieht, als Analoga der aromatischen Orthooxyazoverbindungen:

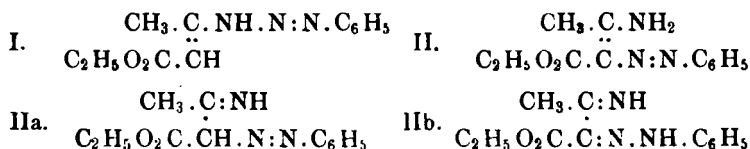


Fettaromatische Analoga der Aminoazoverbindungen sind bisher nicht bekannt geworden¹⁾. Die Darstellung zweier Vertreter dieser Körperklasse auf einem der Verallgemeinerung fähigen Wege ist mir gelungen, indem ich das der Enolform des Acetessigesters entsprechende Amin, den β -Aminocrotonsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, und sein *N*-Methylderivat mit Diazobenzol zur Reaction brachte. Die Kuppelung vollzieht sich in beiden Fällen schnell und mit guter Ausbeute. Bemerkenswerther Weise verläuft die Reaction am besten in salzsaurer Lösung; bei geeigneter Concentration krystallisiren die Chlorhydrate der Aminoazokörper aus der Reactionsflüssigkeit aus; durch Zerlegung mittels Ammoniaks gewinnt man ohne Schwierigkeit die Farbstoffbasen. Weniger vortheilhaft ist der Kuppelungsverlauf in ammoniakalischer Lösung; ätzende, kohlen saure oder essigsäure Alkalien dürfen überhaupt nicht angewandt werden, in ihrer Gegenwart lieferte der Aminocrotonsäureester mit Diazobenzol unter Ammoniakabspaltung Benzolazoacetessigester. Die beiden Aminoazoverbindungen besitzen ausgeprägten Basencharakter; sie lösen sich in verdünnten Mineralsäuren und auch in verdünnter Essigsäure schon in der Kälte leicht auf und werden aus diesen Lösungen durch Ammoniak unverändert wiedererhalten. Indessen ist die Aminogruppe nur locker gebunden. Lässt man die saure Lösung des Benzolazoaminocrotonsäureesters längere Zeit stehen, so wird Ammoniak abgespalten und Benzolazoacetessigester gebildet. Dieselbe Zersetzung erfolgt bei der Einwirkung von Alkalien, wie auch beim Kochen mit Wasser.

Diese Spaltung beweist, dass die Combinationsproducte nicht als Diazoaminoverbindungen (Formel I) aufgefasst werden können, dass

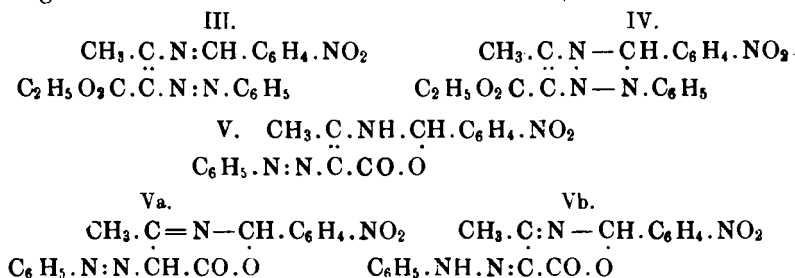
¹⁾ Durch Reduction von Nitroäthanazobenzolsulfonsäure, $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$, mit Schwefelammonium erhielt Kappeler, diese Berichte 12, 2288 [1879], die Aminoverbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$; dieselbe enthält SO_3H NH_2 die Amino- und Azo-Gruppe an demselben Kohlenstoffatom und kann deshalb mit den eigentlichen Aminoazoverbindungen nicht in Parallele gestellt werden.

vielmehr nur die Formeln von Aminoazoverbindungen bzw. ihrer Desmotrop-Isomeren (Formel II, IIa, IIb) in Betracht kommen können:



Unter den letzteren drei Formeln wird man der Formel II in Rücksicht auf die starke Basicität den Vorzug geben, wenigstens soweit es sich um die Constitution der Salze handelt. Andererseits bietet das Verhalten gegen *p*-Nitrobenzaldehyd einen Anhaltspunkt zu Gunsten der Formeln IIa bzw. IIb.

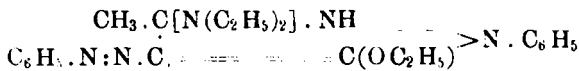
Nach Analogie mit den rein aromatischen Aminoazoverbindungen wäre bei der Reaction zwischen Benzolazoaminocrotonsäureester und *p*-Nitrobenzaldehyd entweder die Entstehung einer Nitrobenzalverbindung (Formel III) oder diejenige eines Triazins (Formel IV) zu erwarten gewesen. Indessen reagiren die Körper (und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur) unter Austritt von Alkohol und nicht von Wasser. Das Reactionsproduct $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ ist eine neutrale Verbindung; beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure zerfällt sie leicht in *p*-Nitrobenzaldehyd und Benzolazoacetessigsäure. Dieses Verhalten kann ebensowohl durch die Constitutionsformel V wie durch die ihr tautomeren Formeln Va und Vb — entsprechend den obigen Formeln II, IIa und IIb — zum Ausdruck gelangen.



Allein man erkennt, dass bei Annahme der Formel V die Bildung eines analogen Productes auch aus dem Benzalazo-methylaminocrotonsäureester zu erwarten ist, während aus den Formeln Va und Vb, die an dem Ring-Stickstoffatom keinen vertretbaren Wasserstoff aufweisen, geschlossen werden kann, dass *p*-Nitrobenzaldehyd nicht in der gleichen Weise auf das am Stickstoff methylirte wie auf das nichtmethylirte Product wirken würde. Nun nimmt in der That die Reaction zwischen Benzolazomethylaminocrotonsäureester und Nitrobenzaldehyd einen unerwarteten, von dem oben geschilderten

ganz verschiedenen Verlauf. Die Verbindungen treten bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältniss molekularer Mengen ohne Austritt von Wasser oder von Alkohol zusammen; aus dem Reactionsproduct $C_{20}H_{22}O_5N_4$ wird zwar beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure Methylamin abgespalten, aber weder Nitrobenzaldehyd noch Benzolazoacetessigester, noch Benzolazoacetessigsäure treten als Spaltungstücke auf. Obschon zur Aufklärung der Constitution der Verbindung $C_{20}H_{22}O_5N_4$ weitere Untersuchung erforderlich ist, so muss die Verschiedenheit der Aldehydreaction bei dem methylirten und dem nicht methylirten Aminoazokörper doch beachtet werden, weil sie als ein Moment zu Gunsten der Iminoformel (IIa bzw. IIb) für die Farbstoffbasen angesehen werden muss.

Als ein ebensolches Moment erscheint auch der Verlauf, welcher bei der Reaction zwischen Diazobenzol und Diäthylaminocrotonsäureester, $CH_3 \cdot C[N(C_2H_5)_2] : CH \cdot CO_2 C_2H_5$, beobachtet wurde. Unter äusserlich ganz denselben Bedingungen wurde hier doch der erwartete Aminoazokörper nicht erhalten. Die bei Gegerwart überschüssigen Natriumacetates entstehende basische Verbindung ist von den vorerwähnten Aminoazokörperu durch ihre Beständigkeit charakteristisch unterschieden. Die Analyse macht für die Base die Formel $C_{22}H_{29}ON_5$, für das Chlorhydrat die Zusammensetzung $C_{22}H_{29}ON_5 \cdot HCl$ wahrscheinlich. Diese Zusammensetzung der Verbindung, welche demnach wohl zweifellos durch Reaction zwischen einem Molekül Diäthylaminocrotonsäureester und zwei Molekülen Diazobenzol entstanden ist, würde die Formel



entsprechen. Eine solche Verbindung kann aus Diazobenzol und Diäthylaminocrotonsäureester nur unter Abgabe von Sauerstoff, also nicht in glatter Reaction, entstehen; in der That wurden bei wiederholten Versuchen aus 10 g Ester und 5 g Anilin nur ca. 4 g der Verbindung $C_{22}H_{29}ON_5$ erhalten; daneben war etwa die gleiche Menge Benzolazoacetessigester entstanden; andere Reactionsproducte sind bisher nicht isolirt worden.

Die im Vorstehenden beschriebenen Reactionen sollen noch weiter untersucht werden. Hrn. Prof. P. Jacobson, dem Leiter des Laboratoriums im Hofmann-Hause, danke ich auch an dieser Stelle für seine freundliche Berathung und das Interesse an meiner Arbeit.

Darstellung von Benzol-azo-Aminocrotonsäureäthylester
(vergl. S. 3601 Formel II, IIa und IIb).

Von einer im Liter 93 g Anilin und 91 g HCl enthaltenden Lösung wurden 75 ccm unter äusserer Kühlung mit 75 ccm Normal-

Natriumnitritlösung diazotirt und dann mit einer Lösung von 10 g β -Aminocrotonsäureäthylester in 20 ccm Alkohol vermischt. Die Flüssigkeit färbte sich sogleich gelb und verwandelte sich im Verlauf von ca. 15 Minuten in einen gelben Krystallbrei. Dieser wurde abgeseugt, mit gesättigter Salzlösung ausgewaschen, ausgepresst und dann wieder in kaltem Wasser gelöst. Die filtrirte Lösung wird mit Ammoniak im Ueberschuss gefällt und die in Form gelber Nadeln ausgeschiedene Base zur völligen Reinigung nochmals in verdünnter Salzsäure (5 ccm Salzsäure, $D = 1.19$, und 500 ccm Wasser) gelöst und mit Ammoniak gefällt. Die ausgewaschene und im Vacuum getrocknete Substanz zeigt jetzt den Schmp. $102-103^{\circ}$ und ist rein. Die Ausbeute beträgt 9.4 g. Die Verbindung löst sich in den meisten organischen Solventien schon in der Kälte leicht mit gelber Farbe auf; in Petroläther ist sie indessen fast unlöslich und wird aus der benzolischen Lösung durch diesen in Gestalt rhombisch geformter Täfelchen gefällt. In Mineralsäuren, sowie in verdünnter Essigsäure löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht und schnell; mit Pikrinsäure und mit Platinchlorid geben diese Lösungen schwer lösliche Niederschläge.

0.1691 g Sbst.: 0.3886 g CO_2 , 0.1068 g H_2O . — 0.1765 g Sbst.: 28.2 ccm N (15.5° , 750.5 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 61.80, H 6.43, N 18.02.

Gef. » 61.87, » 7.01, » 18.42.

Lässt man die saure Lösung längere Zeit stehen, so wird Ammoniak abgespalten und Benzolazoacetessigester gebildet. Auch kochendes Wasser bewirkt diese Zersetzung, ebenso alkoholisches Kali, welches letzteres gleichzeitig den Azokörper verseift, sodass Benzolazoacetessigsäure als Reactionsproduct erhalten wird.

Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf Benzol-azo-Aminocrotonsäureester. Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$.

(Vgl. S. 3601 Formel V, Va und Vb).

In eine ca. 30° warme Lösung von 2.26 g *p*-Nitrobenzaldehyd in 140 ccm Alkohol wurden 3.49 g Benzolazoaminocrotonsäureester eingetragen. Der Azokörper löste sich schnell auf, und die Lösung wurde 24—30 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle wurden dann abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Ihre Menge betrug 2.9 g; sie zeigten den Schmp. $169-171^{\circ}$; durch Krystallisation aus 420 ccm Benzol wurde die Substanz völlig gereinigt und schmolz dann constant bei $176-177^{\circ}$.

0.1333 g Sbst.: 0.2970 g CO_2 , 0.0535 g H_2O . — 0.1095 g Sbst.: 16.2 ccm N (21.5° , 757 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 60.35, H 4.14, N 16.56.

Gef. » 60.77, » 4.45, » 16.72.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol auch in der Wärme ziemlich schwer löslich; in Wasser ist sie unlöslich. Sowohl durch Säuren wie durch Alkalien wird sie zersetzt. Die Spaltung wurde bewerkstelligt, indem 0.5 g in 10 ccm siedenden Alkohols suspendirt und mit 0.5 ccm 10-procentiger Schwefelsäure versetzt wurden. Nach einigen Minuten war eine klare Lösung entstanden. Aus dieser wurde zunächst der Alkohol durch Wasserdampf fortgeblasen; bei fortgesetzter Destillation gingen dann mit den Wasserdämpfen — nicht sehr leicht, aber doch in hinreichendem Maasse — die beiden Spaltungsstücke, *p*-Nitrobenzaldehyd und Benzolazoacetessigsäure, in das Destillat über. Man trennt sie, indem man das Destillat mit Natriumacetat aufkocht und zur Krystallisation stehen lässt; es scheidet sich dann der Nitrobenzaldehyd in reinem Zustande (Schmp. 106°) aus; aus dem Filtrat wird durch Salzsäure die Benzolazoacetessigsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt; die Verbindung zeigte den Schmp. 157—158°; eben denselben zeigte ein nach V. Meyer¹⁾ hergestelltes Controllpräparat, sowie ein Gemisch beider Substanzproben.

Kuppelung von Diazobenzol mit β -Methylaminocrotonsäureester. Benzol-azo-Methylaminocrotonsäureäthylester.

Man vermischt 18.6 g Anilin mit 42 ccm Salzsäure ($D = 1.19$) kühlt den erhaltenen Krystallbrei in einem Kältegemisch ab und diazotirt mit einer Lösung von 14 g Natriumnitrit in 28 ccm Wasser. In die äusserlich gekühlte Diazolösung trägt man 30 g Methylaminocrotonsäureäthylester ein und rührt bis zur erfolgten Lösung des Letzteren. Im Verlaufe von etwa 5 Minuten verwandelt sich die gelbe Flüssigkeit in einen dichten Krystallbrei; man verrührt denselben mit etwas Wasser (14 ccm) und presst alsdann die Mutterlauge aus ihm heraus. Den Presskuchen löst man in $\frac{1}{2}$ L Wasser von gewöhnlicher Temperatur, fällt mit Ammoniak und trocknet den ausgewaschenen Niederschlag im Vacuum. Die so erhaltene Rohbase (34 g) wurde in 65 ccm heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisirten 26.2 g in grossen, orangefarbenen Krystallen vom Schmp. 113—114°; durch weiteres Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt nicht mehr geändert. Lösungsmitteln gegenüber verhält sich die Verbindung ähnlich der nichtmethylirten Base.

0.1417 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.1368 g Sbst.: 20.05 ccm N (15°, 759.5 mm).

C₁₃H₁₇O₂N₃. Ber. C 63.16, H 6.88, N 17.00.
Gef. » 63.13, » 6.89, » 17.15.

¹⁾ Diese Berichte 10, 2076 [1877].

Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf Benzol-azomethylaminocrotonsäureester. Verbindung $C_{20}H_{22}O_5N_4$.

In eine Lösung von 1.5 g *p*-Nitrobenzaldehyd in 80 ccm Alkohol wurden 2.47 g Benzolazomethylaminocrotonsäureäthylester eingetragen; die Flüssigkeit wurde nach erfolgter Lösung sich selbst überlassen. Im Verlaufe von 24 Std. krystallisirten 3.1 g gelber Krystalle aus, die sich als rein erwiesen. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist von der Art des Erhitzens abhängig; beim Erhitzen in einem auf 100° vorgewärmten Bade liegt er bei 123–125°. Die Verbindung ist in heissem Benzol, Chloroform und Aceton löslich; in Alkohol und Aether löst sie sich schwer, in Petroläther garnicht. Ueber ihre Spaltung siehe oben S. 3602.

0.1400 g Sbst.: 17.65 ccm N (19°, 759.5 mm). — 0.1320 g Sbst.: 0.0670 g H_2O , 0.2915 g CO_2 .

$C_{20}H_{22}O_5N_4$. Ber. C 60.30, H 5.52, N 14.07.

Gef. » 60.23, » 5.64, » 14.48.

Einwirkung von Diazobenzol auf Diäthylaminocrotonsäureäthylester. Verbindung $C_{22}H_{29}ON_5$ (?).

Die aus 55 ccm der oben erwähnten Normal-Anilinlösung bereitete Diazobenzolchloridlösung wurde bei 0° mit 10 g β -Diäthylaminocrotonsäureäthylester vermischt; zur völligen Auflösung des Esters wurden noch 20 ccm 15-procentiger Salzsäure hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde dann mit einer Lösung von 30 g krystallisiertem Natriumacetat in ca. 80 ccm Wasser vermischt. Die hierdurch erzeugte gelbe Fällung ist zuerst milchig, wird aber nach kurzer Zeit flockig und filtrirbar. Nach 10 Minuten wurde sie abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, in ca. 50-procentiger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und durch Zusatz überschüssiger Salzsäure das Chlorhydrat gefällt; dasselbe ist in verdünnter Salzsäure ganz unlöslich und wurde zur Entfernung der Mutterlauge mit solcher gewaschen; nach abermaligem Umlösen aus Essigsäure und Salzsäure war es rein und zeigte den constanten Schmp. 176–177°. Die Ausbeute betrug 4 g.

0.1398 g Sbst.: 20.2 ccm N (19.5°, 763 mm). — 0.1632 g Sbst.: 0.0565 g AgCl. — 0.1652 g Sbst.: 0.0548 g AgCl.

$C_{22}H_{30}ON_5Cl$. Ber. N 16.84, Cl 8.54.

Gef. » 16.64, » 8.55, 8.21.

Durch Fällen der essigsäuren Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak erhält man in theoretischer Ausbeute die Base als gelben, krystallinischen Niederschlag. Die im Vacuum getrocknete Substanz scheint Krystallwasser zu enthalten; sie verändert sich beim Erhitzen gegen 70°, ist aber erst gegen 130° ganz geschmolzen. Durch Lösen von 1.4 g der vacuumtrocknen Substanz in 30 ccm Benzol und Fällen mit 150 ccm Petroläther wurden 1.13 g reine, wasserfreie Substanz in Gestalt rhombisch geformter Platten erhalten.

0.1359 g Sbst.: 22.0 ccm N (20.5°, 760.5 mm).

$C_{72}H_{29}ON_3$. Ber. N 18.44.

Gef. » 18.49.

Die Verbindung schmilzt bei 135—136°; sie ist in Mineralsäuren wenig löslich; in 50-procentiger Essigsäure löst sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; setzt man zu dieser Lösung Mineralsäuren, so entstehen krystallinische, schwer lösliche Niederschläge der betreffenden Salze.

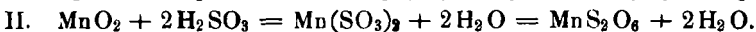
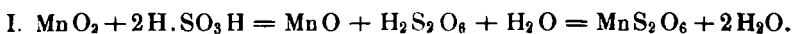
Die bei der Kuppelung von Diazobenzol und Diäthylaminocrotonsäureester nach Abscheidung der Verbindung $C_{22}H_{29}ON_3$ erhaltene Mutterlauge scheidet im Verlaufe von 24 Stunden derbe Krystalle ab, die durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Ihre Menge betrug 3.7 g. Sie zeigten den Schmp. 78—80° und alle Eigenschaften eines zum Vergleich hergestellten Präparates von Benzolazoacetessigsäureäthylester.

Berlin, Laboratorium im Hofmann-Hause, October 1901.

537. Julius Meyer: Ueber die Bildung der Dithionsäure.

[(Eingegangen am 28. October 1901.)

Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine kalte Suspension von Mangansuperoxyd erhält man bekanntlich das Mangansalz der Dithionsäure, MnS_2O_6 . Auf den ersten Blick scheint die Entstehung der Dithionsäure aus den verwendeten Substanzen auf zwei Weisen möglich zu sein, deren Resultat dasselbe ist:



Nach der ersten Formel oxydirt das Mangansuperoxyd aus zwei Molekülen schwefliger Säure die direct an Schwefel gebundenen Wasserstoffatome weg, sodass die restirenden Sulfogruppen sich zu Dithionsäure vereinigen. Nach der zweiten Gleichung sollte sich intermediär das schwefligsaure Salz des Mangandioxyds bilden, das sich dann in das Dithionat umlagert. Diese letztere Formel ist unwahrscheinlich, da man Salze mit dem vierwerthigen Mangan als Kation nicht mit Sicherheit kennt. Bei der Behandlung von Braunstein mit Salzsäure z. B. entsteht nicht das Tetrachlorid, sondern $MnCl_3$ ¹⁾. Wie ich weiter unten zeigen werde, ist auch die erste Gleichung unwahrscheinlich, da sich die Superoxyde mit Schwefeldi-

¹⁾ Neumann, Monatsh. für Chem. 15, 489.