

390. Carl Bülow und Fritz Busse: Fettaromatische, gemischte Disazoverbindungen des *p*-Phenylendiamins mit heterocyclischen Seitenketten.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Im Jahre 1884 publicirte R. Nietzki¹⁾ ein Verfahren, wonach es ihm gelungen war, auf Umwegen einfache und gemischte Disazofarbstoffe des *p*-Phenylendiamins herzustellen, die bis dahin nicht erhältlich gewesen waren. 1887 erkannte C. Schraube²⁾, dass derartige Verbindungen substantive Baumwollfarbstoffe sind. Carl Bülow³⁾ erfand dann im gleichem Jahre unter Zugrundelegung der Nietzki'schen Idee das sogen. Violettschwarz, welches seitdem von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik in den Handel gebracht wird, und endlich übertrug 1900 der Eine von uns die Reaction auf Acetessigestercombinationen. Heute berichten wir über Azoverbindungen des *p*-Phenylendiamins, an dessen Seitenketten heterocyclische Isoxazol-, Pyrazol- und Pyrazolon-Ringe hängen.

Lässt man die Diazoniumsalzlösung des Acet-*p*-phenylendiamins auf Benzoylacetoneinwirken, so entsteht in glatter Reaction das [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-benzoylacetone. Man hätte meinen können, dass dieses mit Phenylhydrazin leicht zum Azopyrazolon zu condensiren sein würde. Das ist nicht der Fall; denn das erwünschte Präparat entsteht nur in Nebenreaction, während sich in überwiegender Menge das [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-benzoylacetone-bisphenylhydrazone bildet.

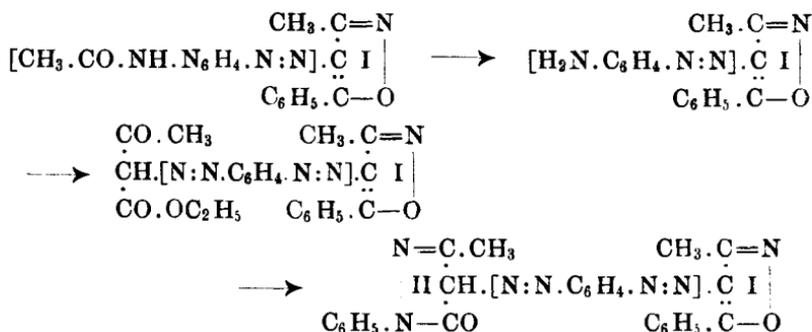
Weit besser verläuft dagegen die Kuppelung der erstgenannten Verbindung mit freiem Hydroxylamine, da man in fast quantitativer Ausbeute das entsprechende Isoxazole erhält. Man kann dann aus ihm durch Kochen mit Aetzlauge die Acetgruppe abspalten, den so gewonnenen Amidoazokörper diazotiren, das neue Diazoniumsalz in essigsaurer Lösung mit Acetessigester kuppeln und dies letzte Product endlich mit Phenylhydrazin oder ähnlich wirkenden Basen zu heterocyclischen Derivaten condensiren.

¹⁾ R. Nietzki, diese Berichte 17, 343, 1350 [1884].

²⁾ Friedländer, Theerfarben, II, 444, Pat. 42011.

³⁾ Friedländer, Theerfarben, II, 446, Pat. 42814. — C. Bülow, Chem. Technologie der Azofarbstoffe, II, 395. Leipzig, Wiegand 1898.

Die Reihenfolge der Vorgänge ist durch die Formelbilder:



zu veranschaulichen.

Die Exactheit der Untersuchung liess sich prüfen durch Umkehrung der Reactionsfolge: Acet-*p*-phenylendiamin \longrightarrow [Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-acetessigester \longrightarrow [Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon \longrightarrow [*p*-Phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon \longrightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-benzoylacetone \longrightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-3-phenyl-5-methyl-isoxazol.

Da das auf diesem Wege gewonnene Endproduct in jeder Beziehung mit dem letzten Gliede der letzten Reihe übereinstimmt, so war der vollgültige Beweis für die Zusammensetzung dieser complicirt aufgebauten Disazokörper des *p*-Phenylendiamins erbracht.

Dass am Isoxazolkern die Methylgruppe am Kohlenstoffatom 3 und die Phenylgruppe am Kohlenstoffatom 5 hängt, geht aus den auf experimenteller Grundlage beruhenden Erörterungen über die Ketoenolform des Benzoylacetons hervor, welche sich an die von Bülow gemeinsam mit Issler ausgeführten Untersuchungen über 2-4-substituirte 7-Oxychinoline knüpften¹⁾.

Experimenteller Theil.

10 g feinst verriebenes Acet-*p*-phenylendiamin wurden nach bekannter Methode²⁾ in ihre Diazoniumverbindung übergeführt, und die erhaltene Lösung unter beständigem Rühren in eine von aussen gut gekühlte Solution von 11 g Benzoylacetone in 600 ccm Alkohol einlaufen gelassen. Zu diesem Gemisch gaben wir eine concentrirt-wässrige Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat, wodurch sofort die Combination eingeleitet wird. Sie ist beendet, wenn eine mit Wasser versetzte Probe der Reactionsflüssig-

¹⁾ Bülow und Issler, diese Berichte 36, 2447, 4013 [1903].

²⁾ Bülow, diese Berichte 33, 187 [1900].

keit, auf Fliesspapier gegossen und im farblosen Auslauf mit einer sodaalkalischen R-Salzlösung betupft, keine Rothfärbung mehr giebt. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich ein rein gelber, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag abgeschieden. Filtrirt man ihn ab und fügt zur Mutterlauge Wasser, bis eben Trübung eintreten will, so fällt eine weitere Menge derselben Substanz: des [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-benzoylacetons, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N}] \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus.

Die neue Combination ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Aether und Ligroin und noch schwieriger in siedendem Wasser und verdünnten Säuren. Als besonders bemerkenswerth muss berichtet werden, dass verdünnte Natronlauge die Verbindung mit tiefrother Farbe aufnimmt, und dass überschüssig zugesetzte Kohlensäure sie aus dieser Lösung wieder unverändert ausfällt. Da überdies concentrirte Schwefelsäure die Combination mit rein gelber Farbe, die durch Zusatz von Oxydationsmitteln nicht verändert wird, löst, liegt kein Hydrazon, sondern eine echte Azoverbindung vor.

Krystallisirt man die Verbindung für die Analyse aus verdünntem Alkohol um, so kommt sie in goldgelben, bei 171° schmelzenden Nadelchen heraus.

0.1469 g Subst.: 0.3592 g CO_2 , 0.0798 g H_2O . — 0.1339 g Subst.: 15.4 ccm N (17° , 736 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 66.9, H 5.3, N 13.0.

Gef. » 66.7, » 5.6, » 13.1.

Condensation von [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-benzoyl-aceton mit Phenylhydrazin.

Löst man 4 g [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-benzoyl-aceton in 100 ccm Eisessig, giebt zur siedenden Lösung 1.5 g Phenylhydrazin in 50 ccm des gleichen Lösungsmittels und lässt die roth werdende Flüssigkeit zwei Stunden am Rückflusskühler kochen, so sollte man erwarten, dass die Pyrazolonbildung beendet sei. Das ist nicht der Fall; denn wenn man das Condensationsproduct, nach Zusatz einer genügenden Menge Wasser, sich ausscheiden lässt, so sieht man nach dem Trocknen ohne weiteres, dass es aus zwei verschiedenen Körpern besteht. Die Hauptmenge bildet hellgelbe Nadelchen, als Nebenproduct sind darunter verstreut derbe dunkle Krystalle.

Bei einer zweiten Operation wandten wir die doppelte Menge Phenylhydrazin an und liessen 12 Stunden lang am Rückflusskühler kochen. Das Endresultat war im Grossen und Ganzen das gleiche, nur mit dem Unterschied, dass diesmal etwas mehr von den »derberen« Krystallen ausgefallen waren als vorher.

Und endlich wurde das Lösungsmittel ganz vermieden und 5 g des [Acet *p*-phenylendiamin-azo]-benzoylaceton mit 15 ccm Phenylhydrazin fünf Minuten auf 120° erhitzt, das Reaktionsgemisch auf 60° abgekühlt, 50 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser hinzugegeben, die schleimige Flüssigkeit 10 Minuten gut durchgerührt; als wir sie dann wieder auf 80° erwärmten, schied sich das Condensationsproduct in körniger, gut filtrirbarer Form aus. Nutscht man dies ab und krystallisirt es aus möglichst wenig Alkohol um, so ist das Endresultat das gleiche wie oben. Gelbe Nadeln und derbe Krystalle, sodass nichts anderes als möglichst weitgehende, mechanische Trennung übrig blieb. Den ausgesuchten, rothen Theil behandelt man zunächst mit wenig Alkohol bei einer Temperatur von 60°, giesst die Lösung ab und krystallisirt den Rückstand drei Mal aus Alkohol um. Man gewinnt derbe, schön orangerothe Krystalle, gemischt mit ganz wenig Inselchen weicher, gelber Nadeln, die nochmals mechanisch abgetrennt werden mussten. Nach abermaliger Krystallisation ist das Präparat analysenrein. Ausbeute 0.95 g.

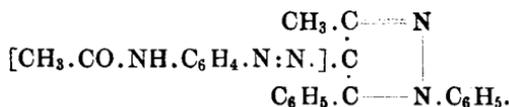
Die Substanz ist ihren Eigenschaften und der Analyse zufolge zu bezeichnen als: [Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1.5-diphenyl-3-methyl-pyrazol. Sie löst sich leicht in siedendem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Aether, Ligroin und Wasser, zeigt die Bülow'sche Reaction nicht und wird im Gegensatz zum Ausgangsmaterial von verdünnten Laugen nicht aufgenommen. Das Pyrazolderivat schmilz unter Zersetzung bei 229°.

0.2843 g Sbst.: 0.4903 g CO₂, 0.0831 g H₂O. — 0.1738 g Sbst.: 26.6 ccm N (15.8°, 747 mm).

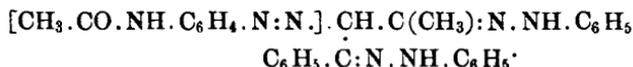
C₂₄H₂₁ON₅. Ber. C 72.9, H 5.5, N 17.7.

Gef. » 72.6, » 5.0, » 17.7.

Wir ertheilen der Verbindung die Constitutionsformel:



Das in bei weitem grösserer Menge entstehende gelbe Kuppelungsproduct, aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, erwies sich als [Acet-*p*-phenylen-diamin-azo]-benzoylaceton-Diphenylhydrazon:



Gelbe Nadelchen, die sich leicht in kochendem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, nicht in Aether, Ligroin und Wasser lösen und in reiner Form bei 206° schmelzen. Da sie in verdünnten Aetzlaugen nicht löslich sind, so folgt, dass die primären Wasserstoffatome der beiden Hydrazongruppen nicht sauer genug sind, um durch Metalle ersetzt werden zu können. Zu gleicher Zeit liegt aber in dieser Thatsache auch ein indirecter Beweis für die Bülow'sche Behauptung.

tung¹⁾, dass Combinationen von Diazoverbindungen mit sogenannten »1.3-Diketonen« oder 1.3-Ketocarbonsäureestern keine Hydrazone, sondern richtige Azoverbindungen geben, etwa den 2-Naphtol-Combinationen vergleichbar, da — wenigstens in alkalischer Lösung — eine Hydroxylgruppe demjenigen Kohlenstoff benachbart steht, mit welchem der Azorest verbunden ist.

0.1158 g Sbst.: 0.3052 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1518 g Sbst.: 25.7 ccm N (21°, 739 mm).

C₃₀H₂₉NO₇. Ber. C 71.60, H 5.7, N 19.4

Gef. » 71.88, » 5.6, » 19.6.

[Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-3-methyl-5-phenyl-(isoxazol) und seine Derivate.

5 g [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-benzoylacetone wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und zur siedenden Lösung 1.2 g Hydroxylaminchlorhydrat, dessen Salzsäure durch eine entsprechende Menge Normalkalilauge herausgenommen worden war, hinzugefügt. Nach dreistündigem Kochen schieden sich schon in der Wärme gelbe Nadeln ab, und als wir nun die Reactionsflüssigkeit langsam erkalten liessen, erstarrte sie schliesslich zu einem dicken, gelben Krystallbrei. Nutscht man ihn ab, so kann man aus der eingedampften Mutterlauge durch vorsichtigen Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge desselben Körpers ausfällen.

Das [Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-3-methyl-5-phenyl-(isoxazol) löst sich mit goldgelber Farbe in Alkohol, Benzol, Chloroform, sehr schwer in Aether und Ligroin und kaum in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit rother Farbe auf, die verschwindet, wenn man die Solution mit Wasser verdünnt. Reinigt man das Präparat durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, so bekommt man es in grösseren gelben Nadeln, die unter Zersetzung bei 228° schmelzen.

0.1665 g Sbst.: 0.4114 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.1422 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 743 mm). — 0.1241 g Sbst.: 19 ccm N (20°, 743 mm).

C₁₈H₁₆O₂N₄. Ber. C 67.5, H 5.0, N 17.5.

Gef. » 67.4, » 5.2, » 17.8, 17.5.

[*p*-Phenylendiamin-azo-4]-3-methyl-5-phenyl-(isoxazol).

3.5 g [Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-3-methyl-5-phenyl(isoxazol) wurden mit 100 ccm Alkohol und 50 ccm zehnpromentiger Natronlauge am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach Verlauf einer halben Stunde war alles zu einer dunkelrothen Flüssigkeit gelöst, eine Stunde später war sie rothbraun gefärbt und nach weiteren

¹⁾ Bülow, diese Berichte 32, 197 u. 2637 [1899].

4 Stunden unterbrachen wir das Kochen. Später schied sich dann ein orangefarbener mikrokristallinischer Niederschlag aus, der sich nicht in Aether, Ligroin und Wasser, wohl aber in verdünnter Salzsäure und noch besser in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig löst. Krystallisiert man ihn für die Analyse aus Alkohol um, so gewinnt man das Verseifungsproduct, das [*p*-Phenylendiamin-azo-4]-3-methyl-5-phenyl-isoxazol, in gelbrothen glänzenden Nadeln, die ohne Zersetzung bei 191° schmelzen. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie mit rother Farbe aufgenommen.

0.1205 g Sbst.: 0.2992 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.2028 g Sbst.: 36 ccm N (18°, 737 mm).

C₁₆H₁₄ON₄. Ber. C 69.06, H 5.04, N 20.14.

Gef. » 68.60, » 5.40, » 20.30.

Eine Diazoniumchloridlösung des [*p*-Phenylendiamin-azo-4]-3-methyl-5-phenyl-(isoxazols) gewinnt man, wenn man 5 g der Amidoazoverbindung feinst verrieben in 50 ccm Wasser suspendirt, 11 ccm concentrirte Salzsäure hinzufügt und einige Zeit auf 50° erwärmt, bis ein homogener, hellgelb gefärbter Brei des salzsauren Salzes entstanden ist. Dann kühlt man auf 15° ab und lässt unter beständigem Rühren ganz besonders langsam eine 20-procentige Natriumnitritlösung zutropfen, bis die Salpetersäurereaction auf Jodstärkepapiere nicht mehr verschwindet. Dabei ist zu beachten, dass die salpetrige Säure zum Schluss nur sehr langsam verschluckt wird. Die Diazotirung konnte erst nach insgesamt achtstündigem Rühren als beendet angesehen werden; denn wenn man nunmehr eine Probe der Flüssigkeit zu einer eiskalt gehaltenen Natriumacetatlösung hinzugeibt, so tritt eine violette Färbung auf. Diese Farbenreaction ist nach Bülow¹⁾ ganz allgemein ein Kennzeichen dafür, dass die in *p*-Stellung zur Azogruppe stehende Amidogruppe des Benzolkerns in die Diazoniumgruppe umgewandelt worden ist. Das Diazoniumchlorid wurde als solches nicht isolirt, sondern seine Lösung sofort weiter auf die Acetessigestercombination verarbeitet.

3-Methyl-5-phenyl-isoxazol-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-acetessigester.

Die nach obigem Verfahren aus 5 g [*p*-Phenylendiamin-azo-4]-3-methyl-5-phenyl-isoxazol hergestellte Diazoniumflüssigkeit wurde unter beständigem Rühren in eine alkoholische Lösung von 2.4 g Acetessigester eingetragen und soviel Natriumacetat hinzugefügt, bis alle freie Salzsäure abgesättigt ist. Die Temperatur stieg dabei auf 18°. Dann rührten wir das Gemisch noch 16 Stunden und liessen es zwei Stunden stehen, wonach sich ein gelbrother, körniger Niederschlag absetzte, während die darüber stehende Mutterlauge nur

¹⁾ Bülow, Chem. Technologie der Azofarbstoffe, Bd. II, S. 397. Leipzig 1898.

schwach röthlich gefärbt aussah. Der neue unsymmetrische Disazokörper wurde mit Wasser und Sprit ausgewaschen und dann aus verhältnissmässig grossen Mengen Alkohol umkrystallisirt. Er scheidet sich aus dem erkalteten Lösungsmittel in orangefarbenen, büschelig oder kugelig angeordneten, mikrokrystallinischen Nadelchen wieder aus, die bei 151° schmelzen und sich, wenn auch nicht gerade leicht, ausser in Alkohol noch in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen. In Aether und Ligroin ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Heisse, verdünnte Natronlauge nimmt den Körper, wobei wohl durch Verseifung die Carbonsäure entsteht, mit rothvioletter Farbe auf. Nach einigem Stehen schieden sich aus der Flüssigkeit gleichgefärbte Flocken ab, während die darüberstehende Lauge fast klar wurde. Concentrirte Schwefelsäure löst den Disazokörper mit dunkelrother Farbe.

0.1189 g Sbst.: 0.2757 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.2950 g Sbst.: 48.8 ccm N (18.5°, 735 mm).

C₂₂H₁₂O₄N₅. Ber. C 63.0, H 5.0, N 16.7.

Gef. » 63.2, » 5.2, » 16.5.

3-Methyl-5-phenyl-isoxazol-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Diese complicirt gebaute Verbindung, deren Constitutionsformel in der Einleitung zu finden ist, bildet sich, wenn man zu einer Lösung von 5 g umkrystallisirtem 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-acetessigester 1.3 g Phenylhydrazin in Eisessig hinzutropfen lässt. Die rothe Solution färbt sich immer intensiver, und schon nach etwa 10 Minuten schieden sich aus der kochenden Reactionsflüssigkeit hellrothe Nadelchen ab. Zur Vervollständigung der Kuppelung erhitzt man das Ganze noch eine Stunde weiter auf dem Wasserbad und filtrirt dann das ausgeschiedene Condensationsproduct, das 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ab. Es ist in Aether, Ligroin und Wasser nicht löslich, ziemlich gut in viel siedendem Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, am besten aber in Nitrobenzol, aus dem es durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol oder Eisessig krystallinisch abgeschieden werden konnte. Die Nadelchen schmelzen zwischen 205—206° unter Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die »unsymmetrische Diazoverbindung der *p*-Phenylendiaminreihe« mit rothvioletter Farbe auf. Weder concentrirte Salzsäure noch Natronlauge vermögen sie, ihrer indifferenten Natur entsprechend, zu lösen.

0.0940 g Sbst.: 0.2315 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1177 g Sbst.: 21 ccm N (18°, 740 mm).

C₂₆H₂₁O₂N₇. Ber. C 67.4, H 4.5, N 21.1.

Gef. » 67.2, » 4.7, » 20.9.

Umkehrung der Reaktionsfolge:

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4] benzoylacetone.

Zum Beweise, dass die Formulierung des oben gekennzeichneten Disazofarbstoffes die richtige und das Reactionsendproduct in allen seinen Eigenschaften das Gleiche ist, gingen wir vom [*p*-Phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon aus, das bereits von Bülow¹⁾ hergestellt und beschrieben worden ist. Er gewann es durch Combination der Diazoniumchloridlösung mit Acetessigester, Condensation des Kuppelungsproductes mit Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung und Abspaltung des Essigsäurerestes durch Kochen mit Natronlauge. Die Amidoazoverbindung wird in ihr Diazoniumsalz umgewandelt und dieses endlich in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylacetone zusammengelgt. Das Reactionsgemisch wurde 10 Stunden lang turbinirt. Lässt man dann das Ganze ruhig stehen, so setzt sich ein hellrother feinkörniger Niederschlag zu Boden, während die darüber stehende Flüssigkeit fast klar erscheint. Abfiltrirt und aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in kugelig gruppirten Nadelchen, die unter Zersetzung bei 231—232° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure und ebenso Natronlauge nehmen sie mit rother Farbe auf, Kohlensäureüberschuss fällt die Substanz aus letzterer wieder aus.

Die Analysen geben Resultate, die mit der procentischen Zusammensetzung des in der Ueberschrift genannten Körpers übereinstimmen.

0.1520 g Sbst.: 0.3712 g CO₂, 0.0429 g H₂O. — 0.1468 g Sbst.: 33.8 ccm N (21°, 738 mm).

C₂₆H₂₂O₃N₆. Ber. C 66.9, H 4.7, N 18.00.

Gef. » 66.6, » 5.0, » 18.24.

Löst man nun 1 g desselben in viel Alkohol auf, fügt die berechnete Menge Hydroxylamin hinzu und lässt das Gemisch nach vierstündigem Kochen erkalten, so krystallisirt das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-3-methyl-5-phenyl-isoxazol in hellrothen Nadelchen heraus, die sowohl im Schmelzpunkt als auch in allen ihren sonstigen charakteristischen Eigenschaften mit dem durch entgegengesetzte Reactionsreihenfolge erhaltenen Präparat übereinstimmen, wodurch der Beweis für die Richtigkeit aller Formulierungen erbracht ist.

0.1416 g Sbst.: 26.4 ccm N (21°, 739 mm).

C₂₆H₂₁O₂N. Ber. N 21.1. Gef. N 21.08.

¹⁾ Bülow, diese Berichte 33, 177 [1900].