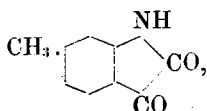
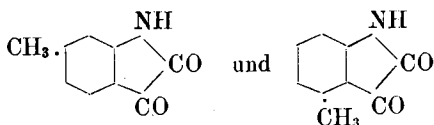


Das Di-*m*-tolylloxalimidchlorid liefert bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in der beim Isatin¹⁾ angegebenen Weise ebenfalls ein Methylisatin, doch sind meine bis jetzt erzielten Ausbeuten nur geringe. Man erhält einen in orangeroten Nadeln aus Wasser krystallisierenden Körper, welcher alle Eigenschaften des Isatins zeigt und bei 165° schmilzt. Findeklee²⁾ hat das 6-Methylisatin,



dargestellt und seine Konstitution bewiesen. Über seine Eigenschaften gibt er nur an, daß es bei 169° schmilzt und in roten, strahlenförmigen Nadeln aus Wasser krystallisiert, weiter unten bezeichnet er es als orangegeb. Da diese Eigenschaften bis auf die geringe Schmelzpunktdifferenz mit denen des von mir erhaltenen Methylisatins übereinstimmen, so halte ich vorläufig für das erhaltene Methylisatin von den beiden möglichen Formeln



die erstere, welche dem Methylisatin von Findeklee zukommt, für richtig, hoffe aber, seine Konstitution noch einwandfrei sicherstellen zu können.

362. Eug. Grandmougin und H. Freimann: Phenol-2.4.6-trisazobenzol.

(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

Vor einiger Zeit machte Hr. C. Toniolo im hiesigen Laboratorium die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von 2 Mol. Diazoniumchlorid auf eine alkalische Phenollösung neben dem altbekannten Phenol-2.4-disazobenzol ein neuer Körper in geringer Menge entsteht, der bedeutend höher schmilzt und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief rotvioletter Farbe löst.

Die eingehende Untersuchung hat die ursprünglich gemachte Vermutung, daß es sich um ein Trisazoderivat des Phenols handelt, bestätigt; wir möchten daher in Kürze über dieses neue Produkt referieren.

¹⁾ s. S. 2653.

²⁾ Diese Berichte **38**, 3551 [1905].

Phenol-trisazobenzol.

Das Produkt entsteht neben Phenoldisazobenzol, wenn man 3 Mol. Diazoniumchlorid auf Phenol in ätzalkalischer Lösung einwirken läßt. Es wurden z. B. folgende Proportionen gebraucht:

4.7 g Phenol, gelöst in 23 g Natronlauge und 250 ccm Wasser, versetzt man in der Kälte mit einer Diazolösung, bereitet aus 14 g Anilin in 45 ccm Salzsäure von 30 % und 100 ccm Wasser durch Zugabe von 10.5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser. Nach 24-stündigem Stehen wird filtriert. Der Filtrerrückstand wurde auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure angesäuert, dann ausgewaschen und getrocknet.

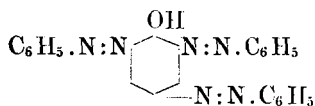
Durch Ausziehen mit siedendem Alkohol wird das Phenol-disazobenzol extrahiert, und es bleibt dann ein in kochendem Alkohol unlöslicher Rückstand, der entweder aus viel Eisessig oder aus Nitrobenzol umkrystallisiert wird.

Man erhält aus diesen Lösungsmitteln das Trisazoderivat als ein Agglomerat von feinen, sehr leichten, orangegefärbten Nadeln, die scharf bei 215° schmelzen. (Schmelzpunkt des Monazokörpers 152°, des Disazokörpers 131°.)

Die Zusammensetzung ergibt sich aus den folgenden Analysen¹⁾:
0.1197 g Sbst.: 23.1 ccm N (14°, 710 mm). — 0.1150 g Sbst.: 21.1 ccm N (14°, 710 mm).

$C_{24}H_{18}N_6O$. Ber. N 20.68. Gef. N 21.14, 20.82.

Besonders die Reduktion beweist, daß tatsächlich ein Trisazoderivat des Phenols von der Formel:



vorliegt, denn man erhält bei derselben neben Anilin das 2.4.6-Triamido-phenol, identisch mit dem Reduktionsprodukt der Pikrinsäure. Die Reduktion erfolgte mit Zinn und Salzsäure, und nebenbei wurde zum Vergleich diejenige der Pikrinsäure durchgeführt.

Aus der durch Zugabe von Zink entzinnnten Lösung²⁾ wurde durch fraktionierte Krystallisation ein Produkt abgeschieden, welches vollkommen mit dem durch Reduktion der Pikrinsäure erhaltenen salzsauren Triamidophenol übereinstimmt.

Durch Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit konzentrierter Salzsäure erhielten wir es in den charakteristischen langen, weißen

¹⁾ Dieselben wurden von Hrn. H. Leemann ausgeführt, dem wir hiermit bestens danken möchten.

²⁾ E. Bamberger, diese Berichte 16, 2400 [1883].

Nadeln. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur Lösung entsteht eine intensiv blau gefärbte Lösung, die sich spektroskopisch und colorimetrisch vollkommen wie diejenige verhält, die aus dem Vergleichsprodukt hergestellt wurde.

Zur Charakteristik des Phenoltrisazobenzols seien noch nachfolgende Merkmale angeführt:

In Soda und verdünnter Natronlauge löst sich der Körper nur spurenweise beim Erwärmen, fällt aber beim Erkalten der Lösung vollkommen aus; dagegen ist er leicht in alkoholischer Natriumäthylatlösung mit roter Farbe löslich.

In konzentrierter Salzsäure ist er unlöslich, doch tritt geringe Grünfärbung der Flüssigkeit auf; alkoholische Salzsäure löst ihn mit dunkelgrüner Farbe. Die Lösung in rauchender Salpetersäure ist wie diejenige in konzentrierter Schwefelsäure tief rotviolett, durch vorsichtigen Wasserzusatz wird sie grünblau, und durch Zugabe von mehr Wasser wird die Substanz wieder ausgefällt. In konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine tiefrotviolette Lösung, die beim Verdünnen den Körper wieder ausscheidet; das Oxyazobenzol löst sich in demselben Lösungsmittel mit reingelber Farbe, die beim Verdünnen gelb bleibt; das Phenoldisazobenzol mit gelboranger Farbe, die beim Verdünnen zunächst rot, dann gelb wird; es sind daher die drei Azoverbindungen des Phenols leicht durch die Schwefelsäurereaktion zu unterscheiden.

Das Phenoltrisazobenzol ist auch in siedendem Alkohol nahezu unlöslich, etwas löslich in Äther, leichter in Chloroform, siedendem Eisessig und Nitrobenzol.

Das Acetylderivat, das in bekannter Weise durch einstündiges Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten wurde, bildet, aus Chloroform-Alkohol krystallisiert, schöne gelbe Krystalle, die scharf bei 165° schmelzen. (Schmelzpunkt vom Acetylderivat des Monazokörpers 84—85°, vom Acetyldisazophenol 116°.)

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zürich, Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.