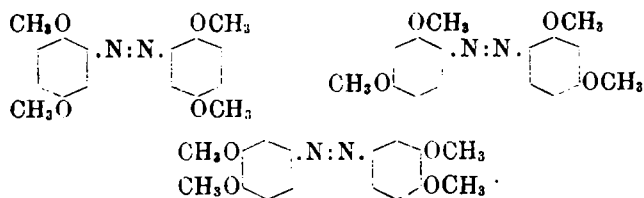


307. H. Kauffmann und W. Kugel: Verteilungssatz der Auxochrome bei Azoverbindungen.

(Eingegangen am 31. Juli 1911.)

Ob und inwieweit der Verteilungssatz der Auxochrome¹⁾ bei Azoverbindungen Gültigkeit hat, ist bis jetzt noch nicht näher untersucht. Zur Lösung dieser Frage haben wir verschiedene methoxylhaltige Derivate des Azobenzols hergestellt und mit einander verglichen. Die Azogruppe ist ein schon ziemlich selbständiger Chromophor, und daher mußte man, um eine deutliche Wirkung zu erzielen, die Zahl der einzuführenden Auxochrome möglichst groß machen. Das Maximum der für unsere Frage in Betracht kommenden Zahl der Methoxyle beträgt 4. Zum Vergleich stehen dann folgende Verbindungen:



Diese drei Substanzen zeigen große Farbenunterschiede. Das Hydrochinonderivat ist dunkelrot. Das Resorcinderivat ist orangerot, kann sogar durch andauernde Behandlung mit Tierkohle rein orange-farbig gewonnen werden; das Brenzcatechinderivat ist orange-gelb.

Der Verteilungssatz der Auxochrome bewährt sich also bei diesen Azoverbindungen. Er gilt auch für die salzsauren Lösungen dieser Stoffe; denn das Derivat des Hydrochinons liefert eine blaue, das des Resorcins eine rote, das des Brenzcatechins eine carmoisinrote Lösung²⁾. Am meisten Schwierigkeit machte die Beschaffung des Azo-resorcindimethyläthers. Wir haben kürzlich ein Verfahren zur Herstellung des Nitro-resorcindimethyläthers veröffentlicht und wollten nun durch Reduktion dieser Substanz den entsprechenden Azokörper gewinnen. Leider blieben diese Versuche bis jetzt erfolglos. Wir schlugen daher den Umweg ein, daß zuerst der Nitro-resorcindimethyläther zum Amin reduziert, letzteres diazotiert und mit Resorcin gekuppelt wurde. Kuppelt man Resorcin mit diazotiertem Anilin, so entstehen zwei isomere Benzolazo-resorcine, von welchen die *para*-Verbindung das Hauptprodukt bildet. Um die Bil-

¹⁾ H. Kauffmann u. W. Franck, B. 39, 2722 [1906].

²⁾ Auf genauere optische Messungen werden wir später zurückkommen.

dung der *ortho*-Verbindung ganz zu verhindern, versuchten wir nicht Resorcin selbst, sondern sein Monobenzoat zur Kupplung zu bringen. Wir arbeiteten nach der Vorschrift, die Witt und Johnson¹⁾ für die Kuppelung mit Hydrochinon-monobenzoat gab. Die Reaktion vollzieht sich sehr leicht und gibt in guter Ausbeute das Benzolazo-resorcin-monobenzoat, gelbe, in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle, die bei 180° schmelzen. Die Substanz ist in Benzol, Ligroin, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff schwer, in Aceton und heißem Alkohol leicht löslich.

0.1823 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{19}H_{14}N_2O_3$. Ber. N 8.80. Gef. N 8.82.

Benzolazo-resorcin-monobenzoat wird durch Alkalien sehr leicht verseift und liefert dann das schon bekannte²⁾ Benzolazo-resorcin vom Schmp. 169°.

Versuche, den Amino-resorcin-dimethyläther in gleicher Weise mit Resorcin-monobenzoat zu kuppeln, blieben erfolglos. Auch Kuppelungsversuche mit Resorcin-monomethyläther führten zu keinem Resultat.

Amino-resorcin-dimethyläther.

10 g Nitro-resorcin-dimethyläther werden mit 20 g Zinn und 45 g konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis Lösung eingetreten und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Um das überschüssige Zinn zu entfernen, leitet man in das mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnte Filtrat des Reaktionsgemisches Schwefelwasserstoff ein. Die filtrierte zinnfreie Lösung wird im Kohlensäurestrom (zur Verhinderung der Oxydation) auf etwa 50 ccm eingedampft. Beim Abkühlen krystallisiert das Chlorhydrat in langen, bläulich-weißen Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der Theorie.

Resorcin-azo-resorcin-dimethyläther, $(HO)_2C_6H_3.N_2.C_6H_3(OCH_3)_2$.

10 g Chlorhydrat werden in 35 g Wasser gelöst, mit 25 g konzentrierter Salzsäure versetzt und die gut abgekühlte Mischung mit 3 g Natriumnitrit diazotiert. Das Reaktionsgemisch war stets blau; doch scheint es, daß die Farbe von Nebenreaktionen herrührt. Die Diazolösung trägt man in eine Lösung von 10 g Resorcin in 200 g Wasser ein. Die Temperatur darf auch hier nicht über 5° steigen, soll die Ausbeute nicht gering werden. Das Gemisch versetzt man

¹⁾ B. 26, 1908 [1893].

²⁾ Vergl. Orndorff und Thebaud, Am. 26, 159 [1901].

mit konzentrierter Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion, wobei sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung von harzigen Produkten tief dunkelbraun färbt. Von diesen, die in Soda unlöslich sind, wird abfiltriert, das Filtrat ausgesalzen und das ausgeschiedene Natriumsalz mehrmals mit Wasser ausgezogen. Säuert man den Auszug an, so fällt ein rotbrauner Körper aus, der aus Toluol umkrystallisiert wird. Die beinahe schwarzen Krystalle haben einen grünlichen Oberflächen-glanz, liefern beim Zerreiben ein braunes Pulver und lösen sich in Soda und Natronlauge mit orangegelber Farbe auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 186°.

Der Körper ist in Benzol, Toluol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin schwer, in Alkohol und Chloroform leicht löslich. In konzentrierter Salzsäure löst er sich mit dunkelroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe auf.

0.1116 g Sbst.: 10.40 ccm N (23°, 745 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 10.22. Gef. N 10.24.

Azo-resorcindimethyläther, $[\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2]_2^{2,4}$.

5 g Resorcin-azo-resorcindimethyläther werden in 50 g 10-prozentiger Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat durchgeschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmt sich sehr stark und scheidet rote Krystalle aus, die aus Alkohol unter Behandlung mit Tierkohle umkrystallisiert werden. Bei längerer Behandlung mit Tierkohle wird der Körper heller¹⁾; aber man verliert viel an Substanz. Sie ist in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol schwer, in Chloroform, heißem Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich und schmilzt bei 181°.

0.1093 g Sbst.: 9.3 ccm N (24°, 747 mm).

$C_{16}H_{18}N_2O_4$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.33.

Azo-veratrol, $[\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2]_2^{3,4}$.

Guajacol wurde in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methyliert und hierauf das so gewonnene Veratrol nach dem Verfahren von Moureu²⁾ nitriert.

Die Reduktion des Nitroveratrols zu Azoveratrol mit Zink in alkalischer Lösung vollzieht sich leicht; nur ist auf die Konzentration des Alkalis zu achten: dieses darf nicht zu verdünnt sein.

¹⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Produkt kleine Mengen eines isomeren Azokörpers enthält, bei welchem sich die Kupplung des Resorcins in *ortho*-Stellung vollzog. Diese Beimengung stört aber unsere in der Einleitung gegebene Auffassung nicht, da unser Produkt viel hellerfarbig ist als das mit ihm verglichene Hydrochinonderivat.

²⁾ Bl. [3] 15, 647 [1899].

10 g Nitroveratrol werden mit 50 g 20-proz. alkoholischer Kalilauge erhitzt und allmählich 15 g Zinkstaub in kleinen Mengen zugesetzt. Die Masse färbt sich sofort dunkelrot, wird aber nach einstündigem Kochen hellgelb. Hierauf wird heiß vom Zinkschlamm abfiltriert und dieser noch einige Mal mit Alkohol ausgekocht. Aus dem alkoholischen Filtrat scheiden sich gelbe Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert und zur Reinigung mit Tierkohle behandelt werden. Der Körper ist in heißem Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich und schmilzt bei 163°.

0.1603 g Sbst.: 13.4 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{16}H_{18}N_2O_4$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.29.

Azo-hydrochinondimethyläther, $[:N.C_6H_3(OCH_3)_2]_2$.

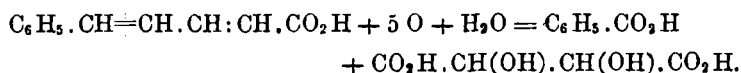
Diese Substanz wurde nach demselben Verfahren wie Azoveratrol aus Nitro-hydrochinondimethyläther gewonnen. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne, dunkelrote Krystalle mit dem Schmp. 142°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter und in konzentrierter Salzsäure mit blauer Farbe lösen. Die Substanz wurde schon von Baessler¹⁾ hergestellt, der den Schmelzpunkt zu 140° angibt.

308. O. N. Riiber:

Die Oxydation der Allo-cinnamyliden-essigsäure.

(Eingegangen am 24. Juli 1911.)

Vor längerer Zeit hat O. Doebner²⁾ gefunden, daß die gewöhnliche, stabile Cinnamyliden-essigsäure bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat in Benzoesäure und Traubensäure gespalten wird:



Da die Cinnamyliden-essigsäure und die entsprechende, von C. Liebermann³⁾ zuerst aufgefundene Allosäure zwei Doppelbindungen enthalten, deren jede die Ursache einer Äthylen-Isomerie sein kann,

¹⁾ B. 17, 2124 [1884].

²⁾ B. 23, 2374 [1890]. ³⁾ B. 28, 1441 [1895].