

**251. Kurt H. Meyer, Alfred Irschick u. Hans Schlösser:  
Über die Kupplung der Phenole und Phenoläther mit Diazo-  
verbindungen.**

[Mitt. aus dem Chem. Lab. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. Mai 1914.)

1. Der Einfluß des Substituenten auf die Kupplungs-  
reaktion.

Vor einiger Zeit haben K. H. Meyer und Lenhardt<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Phenoläther ebenso wie die freien Phenole mit Diazoverbindungen kuppeln und dabei Äther von Oxyazoverbindungen geben. Diese Reaktion war auf Grund theoretischer Vorstellungen über die Reaktionsweise der Phenole gefunden worden. Sie stand im Gegensatz zu der wohl allgemein herrschenden Ansicht, die den Phenoläthern das Kupplungsvermögen absprach<sup>2)</sup>.

Bei der außerordentlich intensiven Bearbeitung, die das Azofarben-Gebiet erfahren hat, schien es uns auffällig, daß die so einfache Reaktion bis jetzt nicht aufgefunden war, obwohl man sie sicherlich oft versucht hatte. In der Tat bleibt die Kupplung in vielen Fällen aus. Wir haben nun festzustellen versucht, welche Konfigurationen der Diazoverbindungen wie auch der Phenoläther notwendig sind, damit Kupplung eintritt.

Als die vorliegende Arbeit druckfertig vorlag, erschien eine Publikation von Auwers und Michaelis<sup>3)</sup>, die sich teilweise mit dem gleichen Problem beschäftigt. Sie stellten fest, daß die Kupplungsfähigkeit der freien Phenole wie auch der Phenoläther durch Alkylgruppen in *meta*-Stellung erhöht wird.

Wir fanden zunächst, daß das Diazobenzol viel ungeeigneter ist als die Nitro-diazobenzole; und zwar reagieren alle drei isomeren Nitro-benzoldiazoniumsalze leicht mit Resorcin-dimethyläther oder mit  $\alpha$ -Naphtholäther, dagegen nicht oder doch äußerst langsam mit Anisol oder Phenetol<sup>4)</sup>. Noch viel größeres Kupplungsvermögen besitzt die Diazoverbindung des *o,p*-Dinitro-anilins; sie kuppelt in essigsaurer Lösung augenblicklich mit Resorcin- und Naphtholäther; auch beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Diazoniumsulfats mit flüssigem Naphtholäther wird glatt der Oxyazoäther gebildet. Sogar Anisol

<sup>1)</sup> A. 398, 74 [1913].    <sup>2)</sup> Vergl. z. B. Dimroth, B. 40, 2407 [1907].

<sup>3)</sup> B. 47, 1275 [1914].

<sup>4)</sup> Meyer und Lenhardt, l. c. und Auwers und Michaelis, l. c.

und Phenetol vereinigen sich mit ihr glatt zu den entsprechenden Oxyazoäthern.

Die Diazoverbindung des *m*-Dinitro-anilins kuppelt weit weniger rasch.

Um festzustellen, ob es sich hier um einen spezifischen Einfluß der Nitrogruppe handelte, oder ob hier lediglich »negative« Eigenschaften des Substituenten maßgebend waren, haben wir mehrere Diazoverbindungen halogenierter Aniline geprüft. Sie zeigen ebenfalls starkes Kupplungsvermögen.

Das Gleiche gilt, nach qualitativen Versuchen, von Benzidin-disulfosäure. Je negativer also die Substituenten der Diazoverbindungen sind, desto energischer kuppeln diese mit Phenoläthern.

Ganz umgekehrt liegt die Sache bei den Phenoläthern selbst. Hier wirken negative Gruppen der Kupplung entgegen. So kuppelt z. B. *p*-Nitro-anisol gar nicht, ebensowenig Naphtholäthersulfosäure<sup>1)</sup> oder -carbonsäure und *p*-Nitro- $\alpha$ -naphtholäthyläther viel, viel langsamer als der freie Naphtholäther. Auch die Acetylverbindungen der Phenole, die formal durchaus den Alkylverbindungen entsprechen, kuppeln nicht.

Andererseits wird durch positive Reste, als welche besonders Alkoxylgruppen und weiter auch Alkylgruppen<sup>2)</sup> in Betracht kommen, die Kupplungsfähigkeit gesteigert, doch nur, wenn die Substituenten in *meta*-Stellung sich befinden. Der reaktionsfähigste Äther ist der Phloroglucin-äther, der viel schneller kuppelt als Phenol, auch Resorcin-äther kuppelt gut, Brenzcatechin dagegen weniger gut, während Hydrochinon-äther eher noch schlechter kuppelt als Anisol. Äther der Naphthalinreihe kuppeln ferner leichter als Äther der Benzolreihe, am leichtesten Anthranol-äther.

Auch rein aromatische Äther sind zur Kupplung befähigt. Es gelang uns, durch Kupplung von Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-äther mit der Diazoverbindung des *o,p*-Dinitro-anilins direkt den entsprechenden Oxyazoäther zu erhalten.

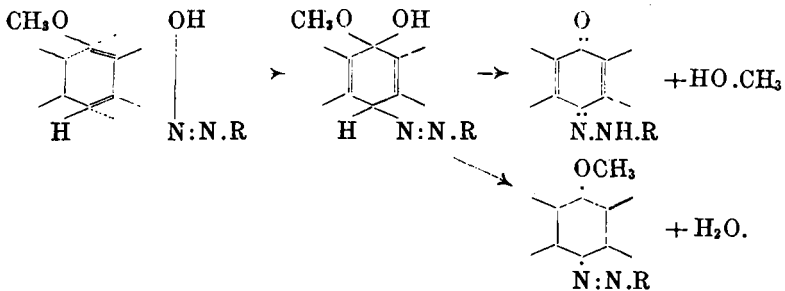
## 2. Abspaltung von Alkyl bei der Kupplung.

Wir haben weiter in einigen Fällen beobachtet, daß die Kupplung nicht nur zu dem Äther der Oxyazoverbindung, sondern

<sup>1)</sup> Die Angabe einer alten Patentanmeldung (Küchler und Buff), daß Naphtholäther-sulfosäuren sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen kombinieren lassen, ist irrig. Es entstehen zwar bräunliche Produkte, doch lassen sich Farbstoffe irgend welcher Art nicht fassen. cf. Winther, Patente, Bd. II, S. 1261.

<sup>2)</sup> cf. Auwers, l. c.

teilweise auch zur freien Oxyazoverbindung führt. Ein Beispiel für diesen Vorgang findet sich auch in der neuen Auwersschen Arbeit; hiernach gibt  $\beta$ -Naphtholäther mit Azophorrot den freien Oxyazokörper. Wir fanden, daß z. B. bei der Kupplung von diazotiertem Dichlor-anilin mit Naphtholäther neben etwa 20% Äther als Hauptmenge die freie Oxyazoverbindung entsteht. In einem Falle konnten wir sogar nur die freie Oxyazoverbindung und keine Spur des Äthers erhalten: beim Zusammenbringen von Anthranol-methyläther mit Nitrobenzoldiazohydrat in Eisessig entsteht ausschließlich freies Nitrobenzol-azo-anthranol. Da nun der Anthranol-methyläther nicht leicht verseift wird, und es auch nicht wahrscheinlich ist, daß der Oxyazoäther sich zuerst bildet und dann durch den Eisessig auch bei Abwesenheit von Mineralsäure glatt verseift wird, so muß die Abspaltung des Alkyls während der Reaktion selbst erfolgt sein. Dies läßt sich leicht mit der Annahme der Addition an die Doppelbindung erklären, wie es — neben vielen andren Forschern — insbesondere Meyer und Lenhardt annehmen:



Das Zwischenprodukt kann je nachdem Wasser oder Methylalkohol abspalten und daher den Oxyazoäther, die freie Oxyazoverbindung oder Gemenge von beiden liefern<sup>1)</sup>.

Hierdurch wird die Kupplung völlig analog den andren Additionen an Doppelbindungen, z. B. der Addition von Brom und salpetriger Säure, bei denen ebenfalls im Verlaufe der Reaktion eine Methylgruppe abgespalten werden kann.

In der folgenden Tabelle geben wir eine Übersicht der untersuchten Reaktionen; + bedeutet, daß Kupplung eintritt, ++ sehr rasche, 0 keine Reaktion; Sp. bedeutet, daß teilweise oder ganz der freie Oxyazokörper auftritt.

<sup>1)</sup> Auwers und Michaelis halten es für möglich, daß die Diazoverbindung sich an das Methoxyl anlagert, worauf es zur Abspaltung von Methylalkohol kommen muß. Mit dieser Formulierung wird also nicht die Bildung von Gemengen erklärt.

Kombination von	mit Anisol	Resorcin- äther	Naphthol- äther	Phloro- glucinäther
diazotiertem Anilin . . .	0	0	0	+
<i>p</i> -Nitro-anilin . . . . .	sehr langsam	+	+	++
<i>o</i> -Nitro-anilin . . . . .	0	+ Sp.	+ Sp.	++
<i>m</i> -Nitro-anilin . . . . .	0	+	+ Sp.	
<i>p</i> -Brom-anilin . . . . .	0	+	+	++
<i>p</i> -Chlor-anilin . . . . .	0	+	+	
<i>m</i> -Brom-anilin . . . . .	0	+	+	
2.4-Dichlor-anilin . . . .	0	+	+ Sp.	
2.4.6-Tribrom-anilin . . .	0	+	++	
2.4-Dinitro-anilin . . . .	+	++	++	
3.5-Dinitro-anilin . . . .	0	++	++	

Anhangsweise möchten wir noch erwähnen, daß wir nunmehr auch ein einheitliches Kupplungsprodukt aus *o,p*-Dinitro-diazobenzol und Furfuralkohol erhalten haben, das aus den Komponenten unter Wasseraustritt entsteht. Furan und seine Derivate besitzen ja alle, ebenso wie Pyrrol usw., eine aktive Doppelbindung, die sie zur Kupplung befähigt. Übrigens kuppelt Brenzschleimsäure nicht, offenbar, weil die negativen Gruppen hinderlich sind.

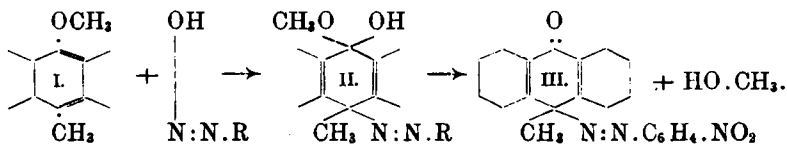
### 3. Kupplung bei besetzten *ortho*- und *para*-Stellungen.

Wenn die Kupplung ihrem Wesen nach in der Regel eine Additionsreaktion ist, so muß sie auch nur abhängig sein von dem Vorhandensein »aktiver Doppelbindungen«, und nicht von der Anwesenheit reaktionsfähiger Wasserstoffatome. Alle bis jetzt bekannten Kupplungsreaktionen lassen sich ja, wenn auch nur gezwungen, durch die Annahme erklären, daß ein Wasserstoffatom besonders reaktionsfähig ist und in direktem Austausch mit der Diazoverbindung reagiert. In der Tat sprach es ja gegen die Additionstheorie, daß wie Nölting und Cohen angeben <sup>1)</sup>, Phenole mit besetzten *ortho*- und *para*-Stellungen denen also das »labile Wasserstoffatom« fehlt, der Kupplung überhaupt unzugänglich sind, während sie sehr wohl z. B. Brom addieren. Das gleiche Bedenken gegen die Additionstheorie wird auch von Auwers und Michaelis erhoben.

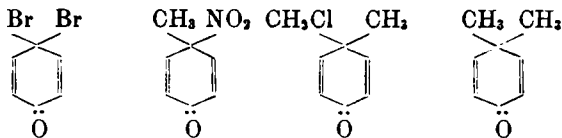
Wir haben nun versucht, auch Phenoläther mit besetzter *ortho*- und *para*-Stellung mit Diazoverbindungen zu kuppeln und in der Tat einen solchen Fall gefunden. Der *p*-Methyl-anthranol-methyläther kuppelt mit Nitro-benzoldiazohydrat in Eisessig glatt zu einer gelben Verbindung, die nach Analyse und Eigenschaften unzweifelhaft For-

<sup>1)</sup> B. 17, 358 Anm. [1884]

mel III besitzt, so daß die Reaktion sich durch folgende Bilder ausdrücken läßt:



Derartige Azoverbindungen sind bis jetzt nicht bekannt, und Auwers bezweifelt sogar ihre Existenzfähigkeit. Die vorliegende Reaktion ist eine ganz neue Form der Kupplung, die uns von großem theoretischen Interesse zu sein scheint. Es wird durch sie mit völliger Klarheit gezeigt, daß in diesem Falle der Kupplungsprozeß eine Additionsreaktion ist, die sich der Halogenierung, der Nitrierung und Kern-Alkylierung anreicht. Der neue Azokörper schließt sich den vielen chinoiden Verbindungen an, die aus den Phenolen durch Addition entstehen können:



#### 4. Der Mechanismus der Kupplungsreaktion.

Auf Grund des letzten Resultates halten wir es für das wahrscheinlichste, daß der gleiche Reaktionsverlauf auch bei den übrigen Phenoläthern anzunehmen ist. Es scheint uns ferner auch unwahrscheinlich, daß zwischen der Reaktion der Phenoläther und der der freien Phenole ein prinzipieller Unterschied bestehen soll, wie es Auwers und Michaelis für möglich halten.

Vergleicht man nämlich die Reaktionsfähigkeit einzelner verschiedenartiger Phenole mit einander, so findet man bekanntlich starke graduelle Unterschiede. Sie lassen sich gegenüber verschiedenen Diazoverbindungen in Eisessig in die folgende Reihe ordnen: Phloroglucin,  $\alpha$ -Naphthol, Resorcin,  $\beta$ -Naphthol, Brenzcatechin, Phenol, Hydrochinon, *p*-Nitro-phenol; letzteres reagiert in saurer Lösung überhaupt nicht. Genau die gleiche Reihenfolge geben nun auch die entsprechenden Phenoläther, nur daß alle Äther etwas schlechter kuppeln als die entsprechenden Phenole. Am besten kuppelt Phloroglucin-äther, der etwa ebenso schnell reagiert wie freies  $\beta$ -Naphthol, dann folgt  $\alpha$ -Naphtholäther, der etwa ebenso rasch wie Phenol kuppelt, hierauf die übrigen Äther in derselben Reihenfolge wie die zugehörigen Phe-

nole. *p*-Nitro-anisol reagiert ebensowenig wie Nitro-phenol<sup>1)</sup>. Dies alles scheint uns dafür zu sprechen, daß die Unterschiede zwischen Phenolen und Phenoläthern lediglich gradueller Natur und nicht durch eine Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes bedingt sind, wie es Auwers und Michaelis für möglich halten. Danach würde die Gruppe OCH<sub>3</sub> in ähnlicher, aber schwächerer Weise wie die Gruppe OH die Doppelbindung »aktivieren«. Man kommt hierbei zu ganz ähnlichen Schlüssen wie Holleman, der auf Grund von Betrachtungen über die Substitution am Benzolkern zu der Ansicht kommt, daß die Hydroxylgruppe — ebenso wie alle nach *o,p* dirigierenden Gruppen — die Additions geschwindigkeit erhöht<sup>2)</sup>.

Es läßt sich jetzt zusammenfassend über die Kupplungsreaktion das Folgende aussagen: In der Regel besteht sie wohl in einer Addition an die Doppelbindung; beim Vorhandensein freier Hydroxyl-<sup>3)</sup> oder Amino-Gruppen können auch letztere durch Austausch reagieren, so daß dann Sauerstoffäther bezw. Diazoaminoverbindungen entstehen. Es liegen die Dinge vollkommen analog denen bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Phenole: Es tritt entweder Austausch am Hydroxyl oder Addition an die Doppelbindung ein.

##### 5. Kupplung stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Um weiter in das Problem einzudringen, haben wir untersucht, ob nicht auch Doppelbindungen, die frei von eigentlichen aktivierenden Gruppen, aber sonst sehr ungesättigt sind, mit Diazoverbindungen reagieren können.

Halogen, salpetrige Säure und Aldehyde reagieren ja am leichtesten mit aktiven Doppelbindungen, d. h. solchen mit den Gruppen OR oder NR<sub>2</sub>. Doch reagiert z. B. Brom auch leicht mit stark ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. Styrol, und ebenso vermögen sich Aldehyde mit Naphthalin zu kondensieren.

Wir haben daher untersucht, ob nicht auch Diazoverbindungen mit Kohlenwasserstoffen von großer Reaktionsfähigkeit zusammenzutreten können und in der Tat zahlreiche Beispiele hierfür gefunden. Doch verläuft die Kupplung — im Gegensatz zu der glatten Reaktion der aktiven Doppelbindung — nie glatt; es entstehen stets Gemenge und höher kondensierte Körper. Wir konnten die Reaktionsprodukte, die sich meist rasch beim Zusammengeben der Diazolösung und des Kohlenwasserstoffs in Eisessig unter Dunkelfärbung bildet, nicht rein isolieren,

<sup>1)</sup> vergl. die Tabelle des experimentellen Teils.

<sup>2)</sup> Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, S. 476.

<sup>3)</sup> Vergl. Dimroth, B. 41, 4012 [1908].

und vermögen noch weniger etwas über ihre Konstitution auszusagen. Mit der Diazoverbindung des *p*-Nitranilins, des 2.4-Dinitranilins reagieren sehr schnell Isopren, Limonen, Pinen, weniger schnell Styrol, Anthracen, Cyclopentadien und Mesitylen. Es wurde die Untersuchung der Reaktionsprodukte dadurch sehr erschwert, daß die Diazoverbindung des Dinitranilins in Eisessig beim Stehen einen Körper von der Formel  $C_{18}H_{12}O_{10}N_{10}$  bildet, der nur schwer oder gar nicht von den entstehenden Azofarbstoffen zu trennen ist. Die Natur dieses Autokondensationsproduktes ist noch nicht aufgeklärt.

Anhangsweise möchten wir noch erwähnen, daß auch das Nitroso-dimethylanilin, welches sich in vielem den Diazoverbindungen analog verhält, mit Kohlenwasserstoffen reagieren kann. Es vereinigt sich z. B. schon beim Kochen in Toluol mit Styrol zu einer tiefbraunen, in Säuren mit roter Farbe löslichen Base, die aus 2 Molen Nitroso-dimethylanilin und einem Mol Styrol unter Wasseraustritt entsteht.

### Experimenteller Teil.

#### *p*-[2.4-Dinitro-benzol]-azo-anisol.

Das Dinitro-anilin wird nach Hantzsch und Jochum<sup>1)</sup> in folgender Weise diazotiert. 5 g Dinitro-anilin werden unter Zugabe von 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 30 ccm Eisessig heiß gelöst, rasch abgekühlt und in kleinen Portionen mit Amylnitrit versetzt, bis alles wieder in Lösung gegangen und die Farbe in Hellgelb umgeschlagen ist. Die Lösung muß dabei recht gut gekühlt werden. Die gelbe Lösung wird mit dem 3-fachen Volumen Äther versetzt, wobei sich das Diazoniumsulfat ölig abscheidet und am Boden sammelt. Man gießt die trübe Flüssigkeit vom Diazosulfat ab, löst es wieder in Eisessig, fällt nochmals mit Äther und wiederholt diese Reinigung zur Entfernung des Amylnitrits noch einmal.

Das Diazoniumsulfat wird in etwas Eisessig kalt gelöst, mit 3 g Anisol (in Eisessig gelöst) versetzt, worauf sich die Lösung sofort tief braunrot färbt und nach 12 Stunden die Azoverbindung in langen, orangeroten Nadeln abscheidet.

(Wenn man in derselben Weise, wie oben beschrieben, Tribrom-anilin, Dichlor-anilin, *o*-Nitro-anilin, *m*-Brom-anilin diazotiert, erhält man krystallisierte Diazoniumsulfate, die sich leicht auswaschen lassen. Sie werden zur Kupplung in Eisessig und ein paar Tropfen Wasser gelöst.)

Schmp. 178°; aus Essigester umkrystallisiert. Leicht löslich in Aceton, weniger leicht in Benzol und Essigester, schwer in Ligroin.

0.1374 g Sbst.: 23.3 ccm N (19°, 711 mm). — 0.1380 g Sbst.: 23.2 ccm (18°, 715 mm).

$C_{13}H_{10}N_4O_5$ . Ber. N 18.54. Gef. N 18.55, 18.55.

<sup>1)</sup> B. 34, 3337 [1901].

Der Äther ist beständig gegen Alkali, wird aber durch Mineralsäuren in Eisessig verhältnismäßig rasch verseift. Kocht man die Eisessiglösung des Äthers mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf und macht alkalisch, so beobachtet man die rote Farbe der alkalischen Lösung des freien Oxyazokörpers.

#### Synthese von [Dinitro-benzol]-azo-anisol.

Um die Konstitution des Körpers absolut sicher zu stellen, haben wir ihn synthetisch aus Dinitrobenzol-azo-phenol durch Alkylieren hergestellt.

Diazotiertes Dinitro-anilin wurde in Eisessig mit Phenol gekuppelt; der entstehende Azokörper schmilzt bei 185° und löst sich mit roter Farbe in verdünntem Alkali. Er wurde in Methylalkohol gelöst und in der Wärme mit Lauge und Dimethylsulfat versetzt, bis die Farbe umschlug, dann wurde wiederum Lauge und Methylsulfat zugefügt usf. Das Reaktionsprodukt (Schmp. 178°) war nach Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit dem obigen.

#### *p*-[2.4-Dinitro-benzol]-azo-phenetol.

Darstellung wie oben. Orangerote Nadeln. Schmp. 165°.

0.1410 g Sbst.: 23.1 ccm N (20.3°, 715.9 mm).

$C_{14}H_{12}O_5N_4$ . Ber. N 17.72. Gef. N 17.96.

#### [2.4-Dinitro-benzol]-azo-[resorcin-diäthyläther].

Der Körper bildet sich momentan quantitativ beim Zusammengeben der Komponenten in Eisessig; Wasser fällt ihn in tiefroten verfilzten Nadeln aus. Aus Essigester umkrystallisiert. Auch beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Diazoniumsulfates mit dem flüssigen Äther färbt sich dieser rasch und erstarrt bald zu dem Kupplungsprodukt.

Schmp. 172°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester usw.

0.1387 g Sbst.: 20.2 ccm N (22.5°, 711.5 mm).

$C_{16}H_{16}N_4O_6$ . Ber. N 15.56. Gef. N 15.75.

#### [*m*-Nitro-benzol]-azo-[resorcin-dimethyläther].

Entsteht rasch beim Zusammengeben der Komponenten in Eisessig. Feine orangerote Nadelchen. Schmp. 188.5° unter Zersetzung. Etwas weniger leicht löslich als die vorigen.

*o*-Nitranilin reagiert ebenfalls; doch tritt teilweise Spaltung ein, da das Kupplungsprodukt sich partiell in Alkali auflöst.

#### *p*-[*o*-Nitro-benzol]-azo- $\alpha$ -naphthol.

Das in reinem Eisessig schwer lösliche Diazoniumsulfat wurde durch Zusatz von etwas Wasser völlig gelöst; es reagierte mit Naph-



tholäther sehr rasch. Das Produkt, das sich über Nacht abschied, war fast ganz in warmer verdünnter Natronlauge löslich; es wurde aus Amylacetat und Xylol umkrystallisiert und zeigte dann den für den freien Oxyazokörper bereits bekannten Schmp. 244—245°.

Den Äther, der in geringer Menge auch entstanden war, haben wir nicht weiter untersucht.

*p*-[*m*-Nitro-benzol]-azo-[ $\alpha$ -naphthol-äthyläther].

Das Reaktionsprodukt scheidet sich allmählich aus der Eisessiglösung der Komponenten in roten Krystallen aus. Es besteht aus zwei Körpern, deren einer, das freie Nitrobenzol-azo- $\alpha$ -naphthol, durch mehrfaches Digerieren mit verdünnter Natronlauge entfernt und durch Ansäuern wieder gewonnen wurde. Er schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 288° unter Zersetzung.

Der in Alkali unlösliche Teil, die Hauptmenge, schmilzt konstant bei 145—146° und ist ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

0.1173 g Sbst.: 14 ccm N (15.6°, 725 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N_3$ . Ber. N 13.08. Gef. N 13.46.

[*p*-Brom-benzol]-azo-[ $\alpha$ -naphthol-äthyläther].

Die Komponenten reagieren schnell. Nach einem Tage ist ein Teil abgeschieden, durch Fällen mit wäbrigem Alkohol kann noch mehr erhalten werden. Mehrfach aus Essigester umkrystallisiert, zeigt der Körper den Schmp. 155°; gelbe Krystalle, unlöslich in Alkalien.

0.1340 g Sbst.: 0.0706 g AgBr.

$C_{18}H_{15}N_2OBr$ . Ber. Br 22.54. Gef. Br 22.42.

*p*-[*m*-Brom-benzol]-azo-[ $\alpha$ -naphthol-äthyläther].

Wie oben bereitet und aus Alkohol, Essigester und Benzin krystallisiert. Alkali-unlöslich. Schmp. 115°, hellbraune Nadeln, ziemlich leicht löslich in den üblichen Mitteln.

0.1837 g Sbst.: 0.0974 g AgBr.

$C_{18}H_{15}N_2OBr$ . Ber. Br 22.54. Gef. Br 22.56.

Die Diazoverbindung des *o*-Brom-anilins reagiert ebenfalls mit Naphtholäther.

[2.4-Dichlor-benzol]-azo-[resorcin-dimethyläther].

Wie oben dargestellt. Hell orange gelbe, in Alkali unlösliche Nadeln. Aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 126°.

0.1893 g Sbst.: 0.1717 g AgCl.

$C_{14}H_{12}N_2O_2Cl_2$ . Ber. Cl 22.83. Gef. Cl 22.44.

[2.4-Dichlor-benzol]-azo-[ $\alpha$ -naphthol-äthyläther].

Die Reaktion tritt schnell ein, der entstehende Körper ist teilweise mit dunkelbraunroter Farbe in Alkali löslich, besteht daher partiell aus freiem Oxyazokörper. Der in Alkali unlösliche Teil schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Xylol und Essigester bei 138—139°.

0.1015 g Subst.: 0.0860 g AgCl.

$C_{18}H_{14}N_2OCl_2$ . Ber. Cl 20.58. Gef. Cl 20.96.

## [2.4.6-Tribrom-benzol]-azo-[resorcin-dimethyläther].

Entsteht sehr rasch aus den Komponenten in verdünntem Eisessig. Gut ausgebildete, hochrote Krystalle. Aus Essigester Schmp. 147°.

0.1957 g Subst.: 0.2302 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_2N_2Br_3$ . Ber. Br 50.10. Gef. Br 50.06.

[2.4.6-Tribrom-benzol]-azo-[ $\alpha$ -naphthol-äthyläther].

Sehr schnelle Bildung des Körpers; es entsteht keine Spur des freien Oxyazokörpers.

Aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 129—130°. Dunkelrote Nadeln mit bläulichem Glanz. Weniger leicht löslich.

0.1840 g Subst.: 0.2028 g AgBr.

$C_{18}H_{13}N_2OBr_3$ . Ber. Br 46.78. Gef. Br 46.90.

Kupplung von  $\alpha$ -Naphthyl-phenyläther.[2.4-Dinitro-benzol]-azo- $\alpha$ -naphthol.

Diazotiertes Dinitro-anilin und Naphthyl-phenyl-äther reagieren in Eisessig augenblicklich miteinander. Nach einer Stunde wird beim Anreiben ein lebhaft orangefarbener Niederschlag abgeschieden. Das Produkt ist partiell in alkoholischer Lauge mit tiefblauer Farbe löslich. Der aus der alkalischen Lösung mit Säure gefällte und aus Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin umkrystallisierte Niederschlag schmilzt bei 278°. Der gleiche Körper läßt sich auch direkt durch Kuppeln von freiem  $\alpha$ -Naphthol mit Dinitro-benzoldiazoniumsulfat gewinnen (Schmelzpunkt und Mischprobe 278°). Gelbe Krystalle, in Alkali mit tiefblauer Farbe, in Schwefelsäure mit blauröthlicher Farbe, in organischen Mitteln mit gelber Farbe löslich.

0.1035 g Subst.: 15.8 ccm N (19.6°, 715.5 mm).

$C_{16}H_{10}N_4O_5$ . Ber. N 16.57. Gef. N 16.77.

*p*-[2.4-Dinitro-benzol]-azo-[ $\alpha$ -naphthyl-phenyl-äther],  
(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.N:N.C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.O.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Der in Alkali unlösliche Teil bildet, aus Aceton umkrystallisiert, lange, bläulich schimmernde, rote Nadeln vom Schmp. 212°. In kon-

zentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich. Sie sind gegen alkoholisches Kali ganz beständig, werden aber bereits beim Stehenlassen in Eisessig-Salzsäure zu obiger Verbindung verseift. Daraus geht hervor, daß die Kupplung am Naphthylkern angegriffen hat.

0.1582 g Sbst.: 18.8 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{22}H_{14}N_4O_5$ . Ber. N 13.53. Gef. N 13.63.

#### Kupplung von Anthranol-methyl- und -äthyl-äther.

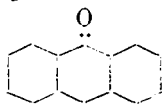
Die Äther des Anthranols werden, wie später berichtet werden soll, durch Einwirkung von Dimethylsulfat bezw. Diäthylsulfat auf alkalische Anthranollösungen erhalten.

Beide Äther reagieren in Eisessig sehr schnell unter tiefer Rotfärbung mit Nitro-benzoldiazohydrat; nach kurzer Zeit scheidet sich — eventl. auf etwas Wasserzusatz — das Reaktionsprodukt als roter, krystallinischer Körper ab. Es ist mit tiefblauer Farbe vollkommen löslich in verdünntem Alkali und erwies sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als identisch mit Nitrobenzol-azo-anthranol.

Der Oxyazoäther war — auch nicht spurenweise — entstanden, vielmehr war die Alkylgruppe quantitativ abgespalten worden.

#### Kupplung *para*-substituierter Anthranoläther.

*p*-Methyl-*p*-[4-nitro-benzol]-azo-anthron,



$CH_3 N : N . C_6 H_4 . NO_2$ .

*p*-Methyl-anthranol-methyläther entsteht beim Methylieren von Anthranol mit Jodmethyl. Schmp. 147°. Löst man ihn in Eisessig und setzt eine Lösung von Nitrobenzol-nitrosamin-natrium in Eisessig hinzu, so färbt sich die Lösung schnell dunkel und scheidet beim Reiben bald gelbe Krystalle in reichlicher Menge ab, die in kaltem Chloroform gelöst und mit Gasolin in Form langer, orangefarbener Blättchen ausgeschieden werden. Sie schmelzen, indem sie unter Verpuffung Gas entwickeln, bei 99° zu einer roten Flüssigkeit.

0.1664 g Sbst.: 0.4275 g  $CO_2$ , 0.0688 g  $H_2O$ . — 0.1740 g Sbst.: 18.1 ccm N (15°, 713 mm).

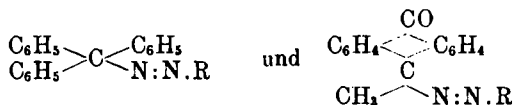
$C_{21}H_{15}O_3N_3$ . Ber. C 70.58, H 4.20, N 11.76.

Gef. » 70.07, » 4.63, » 11.57.

Der Körper ist in kalten Alkalien unlöslich; durch kochendes oder durch alkoholisches Kali wird er zersetzt unter geringer Dunkel-färbung. Beim Kochen in Xylol tritt Gasentwicklung auf. Durch Kochen in Eisessig-Chromsäure entsteht Anthrachinon; dies zeigt,

daß die Azogruppe nicht an einem der Seitenkerne eingetreten ist. Daß die Alkylgruppe, welche noch vorhanden geblieben ist, tatsächlich am Kohlenstoff gebunden ist, geht aus der reduktiven Spaltung des *p*-Äthyl-*p*-nitrobenzol-azo-anthrone hervor, bei der *p*-Äthyl-oxanthron (sogen. Äthyl-oxanthranol) entsteht.

Es wäre für den Körper noch in Betracht zu ziehen die Formel eines Diazoäthers, analog der von Dimroth erhaltenen Verbindungen des *p*-Nitro-phenols. Diese Körper sind jedoch gegen Säure ganz unbeständig und zeigen außerdem noch die Eigenschaft freier Diazoverbindungen, indem sie mit manchen Phenolen sich zu freiem Nitrophenol und zu Oxyazobenzol umsetzen. Die vorliegende Verbindung ist jedoch ganz beständig gegen Säuren, sie entsteht ja in Eisessig und kuppelt ferner nicht mit Phenol. Dagegen entspricht die Gasentwicklung beim Schmelzen ganz der analogen Erscheinung, wie sie von Gombert<sup>1)</sup> für den ähnlich gebauten Azokörper des Triphenylmethans,  $(C_6H_5)_3C:N:N.C_6H_5$ , gefunden worden ist. Die Analogie beider Körper geht aus der Zusammenstellung der Formeln ohne weiteres hervor:



Als Derivat des Anthrons zeigt die Verbindung keine Fluorescenz.

*p*-Äthyl-*p*-[4-nitro-benzol]-azo-anthron.

Genau wie der vorige Körper aus *p*-Äthyl-anthranol-äthyläther erhalten. Schmp. 121° unter Verpuffung; es hinterbleibt eine klare, rote Schmelze.

0.1752 g Sbst.: 0.4567 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O. — 0.1215 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 718 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.13, H 4.64, N 11.32.

Gef. » 71.10, » 4.99, » 11.50.

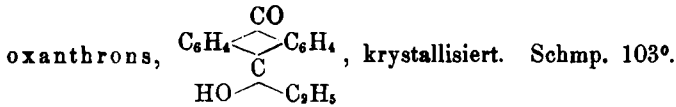
Die Verbindung ist leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol usw. löslich. Krystallisation am besten aus kaltem Chloroform-Gasolin. Die Krystalle sind orangefarbig bis rot; lange, monokline Prismen von deutlichem Dichroismus.  $a:b:c = 1.2304:1:0.9850$ ;  $\beta = 96^\circ 11\frac{1}{2}'$ ). Die genaueren krystallographischen Angaben werden in der Dissertation des Hrn. Schlösser angegeben werden.

Beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub tritt intensive blaugrüne Fluorescenz auf (Äthyl-anthranol). Das Reduktionsprodukt löst sich

<sup>1)</sup> B. 36, 1088 [1904].

<sup>2)</sup> Mitteilung von Hrn. Dr. Steinmetz.

in heißer Natronlauge mit gelber Farbe; auf Luftzutritt scheidet sich aus der Lösung ein farbloser Körper aus, der aus verdünntem Alkohol in den sehr charakteristischen langen Nadeln des *p*-Äthyl-



Kupplung von Dinitro-benzoldiazoniumsulfat  
mit Furfuralkohol.

Die Lösungen beider Körper reagieren in Eisessig äußerst rasch unter Erwärmung mit einander, deshalb wurde die Lösung des Alkohols tropfenweise in die sehr verdünnte und gut gekühlte Lösung der Diazoverbindung hineinfließen gelassen. Beim Wasserzusatz nach 12 Stunden langem Stehen scheidet sich ein gelbbrauner, pulveriger Niederschlag aus. Nach mehrmaligem Umfällen aus Eisessig mit Wasser schmilzt er unter Zersetzung bei 167°. Die Analyse stimmt auf ein Kupplungsprodukt, das aus einem Mol Diazohydrat und einem Mol Furfuralkohol unter Wasseraustritt entstanden ist.

0.1424 g Subst.: 24.4 ccm N (17°, 720 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_4$ . Ber. N 19.18. Gef. N 19.11.

Kupplungsgeschwindigkeit verschiedener Phenole  
und Phenoläther.

Es wurde die Farbstoffbildung in Eisessig beobachtet. ss = sehr schnell, s = schnell, l = langsam, sl = sehr langsam, o = keine Reaktion.

	Diazobenzol-sulfosäure	<i>p</i> -Nitrobenzol-diazohydrat	<i>o,p</i> -Dinitrobenzol-diazohydrat		Diazobenzol-sulfosäure	<i>p</i> -Nitrobenzol-diazohydrat	<i>o,p</i> -Dinitrobenzol-diazohydrat
Phloroglucin . . .	ss	ss	.ss	Phloroglucinäther . . .	s	ss	ss
$\alpha$ -Naphthol . . .	ss	ss	ss	$\alpha$ -Naphtholäther . . .	sl	s	ss
Resorcin . . . . .	s	ss	ss	Resorcinäther . . . . .	o	s	s
$\beta$ -Naphthol . . . . .	s	ss	ss	$\beta$ -Naphtholäther . . . . .	o	l	s
Brenzcatechin . . . . .	l	s	ss	Brenzcatechinäther . . . . .	o	sl	s
Phenol . . . . .	sl	s	ss	Anisol . . . . .	o	o?	s
Hydrochinon . . . . .	o	l	s	Hydrochinonäther . . . . .	o	o	sl
<i>o</i> -Nitrophenol . . . . .	o	o	o	<i>o</i> -Nitranisol . . . . .	o	o	o

Anschließend sei darauf hingewiesen, daß nach Auwers und Michaelis *m*-Kresol besser als Phenol, ebenso *m*-Kresyläther besser als Anisol kuppelt.

## Isopren und diazotiertes Nitro-anilin.

1 Mol. frisch destilliertes Isopren in Eisessig werden mit 1 Mol. Diazotat im selben Lösungsmittel zusammengebracht. Es erfolgt beim Mischen der Komponenten eine leichte Farbvertiefung der gelben Diazolösung. Nach einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit tiefbraun geworden, bei starkem Verdünnen mit Wasser fällt ein dunkler Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Es erweist sich, daß das getrocknete, schwarzbraune Pulver im wesentlichen ein Gemenge zweier Körper darstellt, einen hellbraunen, leicht mit brauner Farbe in Essigester löslichen und einen schwarzen, der nur zum kleinen Teil mit violetter Farbe in dieses Lösungsmittel geht. Durch fraktioniertes Lösen und Fällen mit Gasolin lassen sich zwei Körper fassen, hellbraun, Schmp. 145°, und schwarz, Schmp. 251°. Es gelang nicht, die Körper krystallisiert zu erhalten.

Die Analyse des hellbraunen Körpers vom Schmp. 145° läßt darauf schließen, daß er aus 1 Mol. Isopren und 1 Mol. Diazoverbindung unter Wasseraustritt entstanden ist und die Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_7$  besitzt.

0.1341 g Sbst.: 0.2997 g  $\text{CO}_2$ , 0.0567 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1302 g Sbst.: 24 ccm N (19°, 716 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 60.83, H 5.07, N 19.35.

Gef. » 60.95, » 4.70, » 19.86.

In ähnlicher Weise wie Isopren reagieren eine ganze Reihe stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Diazoverbindungen.

Läßt man eine Aufschlämmung von Anthracen in einer Eisessiglösung des Dinitro-benzoldiazoniumsulfates stehen, so geht es allmählich unter tiefer Rotfärbung in Lösung, und es scheidet sich zuletzt ein roter Körper ab. Dieser besteht aus einem untrennbaren Gemenge des unten beschriebenen Selbstkondensationsproduktes aus Diazoverbindung und aus einem Kupplungsprodukt mit Anthracen. Es enthält 23 % Stickstoff.

Auch Mesitylen ergibt einen tiefbraunroten Körper, der sich mit brauner Farbe in alkoholischem Kali löst und 20–21 % Stickstoff enthält. Ähnlich reagieren Pinen, Limonen und Acenaphthen. Kein einziges Produkt ließ sich krystallisiert erhalten.

## Selbstkondensation des Dinitro-benzoldiazoniumsulfats.

Die, wie eingangs beschriebene, nach Hantzsch und Jochum dargestellte Eisessiglösung der Diazoverbindung des *o,p*-Dinitro-anilins hält sich, besonders in konzentrierter Lösung, nicht, sondern färbt sich allmählich rot und scheidet einen roten, gut krystallisierten Körper ab, der sich aus Nitrobenzol in langen Prismen erhalten läßt und oberhalb 280° schmilzt. In alkoholischer Länge ist er mit tiefblauer Farbe löslich. Vermutlich sind Nitrogruppen abgespalten und durch Hydroxyle ersetzt worden.

Die Analyse stimmt auf die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_{10}$ ; es sind also 3 Diazo-reste zusammengetreten.

0.1346 g Sbst.: 0.1991 g  $\text{CO}_2$ , 0.0330 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1253 g Sbst.: 29.8 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{18}H_{12}O_{10}N_{10}$ . Ber. C 40.92, H 2.28, N 26.52.  
Gef. > 40.75, > 2.65, > 26.42.

#### Kondensation von Styrol mit Nitroso-dimethylanilin.

Die Komponenten reagieren in siedendem Toluol rasch miteinander, wobei die hellgrüne Farbe in Braun umschlägt. Nach 24-stündigem Kochen wurde mit Ligroin gefällt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge gefällt, wobei unverändertes Nitroso-dimethylanilin größtenteils gelöst bleibt. Diese Reinigung wurde so oft wiederholt, bis die Salzsäurelösung rein blaurot blieb und das Filtrat nach dem Fällen farblos abließ. Der größte Teil des Reaktionsprodukts bestand aus einem in Essigester leicht löslichen braunen Körper, der mit roter Farbe in verdünnter Salzsäure und bei 110° unter Zersetzung schmolz. Für den Körper  $C_{24}H_{26}N_4O$ , der aus 1 Mol. Styrol und 2 Mol. Nitroso-dimethylanilin unter Wasseraustritt entstehen würde, berechnen sich: C 74.61, H 6.74, N 14.51. Die Analysen ergaben: C 73.2, H 7.3, N 14.3.

#### 252. Paul Pfeiffer:

##### Zur Nitrierung stereoisomerer Halogen-zimtsäuren.

[Nach Versuchen von R. Fritsch, A. Pansky und C. Windheuser.]  
(Eingegangen am 12. Mai 1914.)

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß die stereoisomeren Halogen-zimtsäuren durch rauchende Salpetersäure so nitriert werden können, daß die Isomerie erhalten bleibt. Die nitrierten Halogen-zimtsäuren sind zum Teil identisch mit auf anderem Wege dargestellten Verbindungen gleicher Zusammensetzung, die in der Literatur schon beschrieben sind; die Konfigurationsformeln der letzteren sind damit festgelegt.

Über den Verlauf der Nitrierung der normalen und der *allo-α*-Chlor-zimtsäure, denen bekanntlich die Formeln:



zukunft, wurde Folgendes konstatiert:

Trägt man die normale *α*-Chlor-zimtsäure in abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein, so entsteht als Hauptprodukt der Reaktion ein Nitro-Derivat vom Schmp. 220—221°; es ist identisch mit der von Naar<sup>1)</sup> durch Oxydation des *p*-Nitro-*α*-chlor-zimtaldehyds,  $O_2N.C_6H_4.CH:CCl.CHO$ , und von Lipp<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Salzsäure auf

<sup>1)</sup> B. 24, 250 [1891].

<sup>2)</sup> B. 19, 2646 [1886].