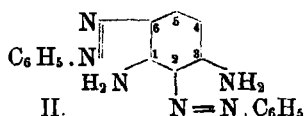


248. Maximilian P. Schmidt und Alfred Hagenböcker:
Zur Kenntnis der Pseudoazimide. (2. Mitteilung.)

(Eingegangen am 21. Juli 1921.)

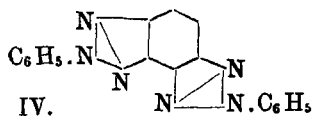
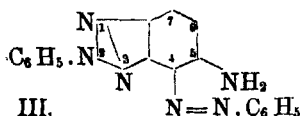
Über die Kupplung des *m*-Phenylendiamins.

Bekanntlich vermag das *m*-Phenylendiamin mit zwei Molekülen Diazoverbindung leicht Disazofarbstoffe zu bilden. Die Technik macht von dieser »Doppelkupplung« zur Darstellung einiger wichtiger Farbstoffe Gebrauch. Während die Konstitution der Monoazofarbstoffe des *m*-Phenylendiamins feststeht, herrscht jedoch über die Kupplungsstellen in den Disazofarbstoffen noch Unsicherheit. Diese Unsicherheit kommt auch in den neueren Lehrbüchern zum Ausdruck. So weisen Möhlau und Bucherer¹⁾ dem zweiten Azorest die Stellung 6 an (I.), wohl aus dem Grunde, weil die *para*-Stellung zumeist die bevorzugte ist. Fierz²⁾ dagegen glaubt aus der Kupplung des *m*-Tolylendiamins auf den Eintritt der zweiten Diazokomponente in die Stellung 2 des *m*-Phenylendiamins schließen zu müssen (II.).



Eine Aufklärung der Konstitution der Disazofarbstoffe des *m*-Phenylendiamins schien uns deshalb geboten. Da uns die bekannten Spaltmethoden nicht zum Ziele führten, so haben wir die Konstitution durch Überführung der Disazofarbstoffe in die Bitriazole zu ermitteln versucht.

In unserer voranstehenden ersten Abhandlung beschrieben wir ein Bitriazol, das durch Oxydation des Azofarbstoffs aus Diazobenzolchlorid und 5-Amino-2-phenyl-1.3-benzotriazol (III.) entstand und dem wir die Konstitution eines *o*-Benzbitriazols (IV.) zuerteilten.

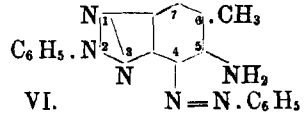
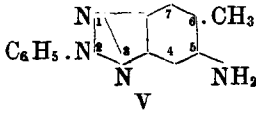


Voraussetzung für die Richtigkeit der Konstitution des Bitriazols war, daß das 5-Amino-2-phenyl-1.3-benzotriazol in 4-Stellung mit Diazoverbindungen koppelt. Wir schlossen auf diese Stellung, da das 5-Amino-2-phenyl-1.3-benzotriazol in seinen Reaktionen sehr dem β -Naphthylamin ähnelt.

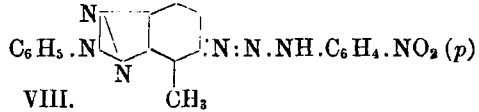
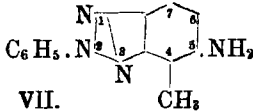
¹⁾ Möhlau u. Bucherer, Farbenchem. Praktikum [1908], S. 129; vergl. auch Bucherer, Lehrbuch der Farbenchemie [1921], S. 394.

²⁾ Fierz, Lehrbuch der Farbenchemie [1920], S. 156.

Um diese Annahme aber noch weiter zu stützen, haben wir uns zunächst überzeugt, daß das 5-Amino-6-methyl-2-phenyl-1.3-benztriazol (V.) mit Diazobenzolchlorid¹⁾ glatt einen Azofarbstoff (VI.) gibt.



Da in diesem Triazol die 6-Stellung durch die Methylgruppe besetzt ist und *meta*-Kupplung bisher nie beobachtet worden ist, kommt hier nur der Eintritt des Diazorestes in die 4-Stellung in Betracht.



Besetzten wir aber im 5-Amino-2-phenyl-1.3-benztriazol die 4-Stellung durch eine Methylgruppe (VII.), so konnten wir mit Diazoverbindungen keine Azofarbstoffe mehr erhalten. In diesem Falle entstehen nur Diazoamino-Farbstoffe (VIII.).

Bei der Spaltung des Diazoamino-Farbstoffes aus *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und 5-Amino-4-methyl-2-phenyl-1.3-benztriazol mit konz. Schwefelsäure beobachteten wir, daß neben *p*-Nitranilin 4-Methyl-2-phenyl-1.3-benztriazol-5-diazoniumsulfat entstand. Es war also eine Verschiebung der Diazogruppe eingetreten, wie sie ähnlich schon früher²⁾ festgestellt worden ist.

Das 5-Amino-2-phenyl-4-methyl-1.3-benztriazol haben wir ähnlich wie das 5-Amino-6-methyl-2-phenyl-1.3-benztriazol durch Oxydation des Azofarbstoffes aus Diazobenzolchlorid und 2.6-Toluylendiamin mit Kupferoxydammoniak erhalten. Farbstoff und Pseudoazimid aus 2.6-Toluylendiamin zeigten eine bedeutend größere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln als die entsprechenden Abkömmlinge des 2.4-Toluylendiamins.

Aus dem Verhalten der zwei isomeren 5-Amino-2-phenyl-toluyltriazole geht demnach mit großer Sicherheit hervor, daß das 5-Amino-2-phenyl-1.3-benztriazol in 4-Stellung kuppelt und die von uns angenommene Konstitution (IV.) des Benzbitriazols richtig ist.

Nach dieser Feststellung war nur der schon von Grieb beschriebene Disazofarbstoff aus zwei Molekülen Diazobenzolchlorid und *m*-Phenylendiamin³⁾ in das Benzbitriazol überzu-

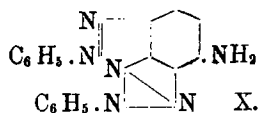
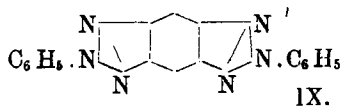
¹⁾ Siehe 1. Abhandlung.

²⁾ B. 21, 2578 [1888]; B. 29, 287 [1896].

³⁾ B. 16, 2028 [1883].

führen, um die Konstitution dieses Disazofarbstoffes aufzuklären. War das entstehende Bitriazol identisch mit dem *o*-Benzbitriazol, so muß dem Disazofarbstoff die unsymmetrische Formel (II.), war es verschieden, die symmetrische Formel (I.) zukommen.

Bei der Oxydation des Farbstoffes mit Kupferpyridinsulfat entstand nun ein vom *o*-Benzbitriazol verschiedenes Bitriazol, das nur ein *p*-Bitriazol (IX.) sein kann. Demnach ist dem Grießschen Disazofarbstoff die Formel I zu erteilen.

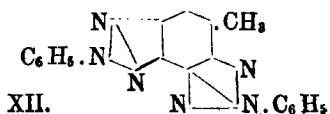
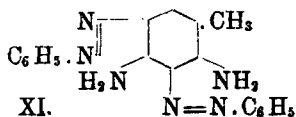


Damit wäre unsere Untersuchung zugunsten der Möhlaubuchererschen Annahme entschieden gewesen, wenn uns nicht die schlechte Ausbeute bei der Herstellung des Grießschen Disazofarbstoffes aus 2 Mol Diazobenzolchlorid und *m*-Phenylendiamin aufgefallen wäre. Auch bei der Kupplung in soda-alkalischer Lösung, wobei die Reaktion viel rascher und sehr glatt erfolgt, erhielten wir nicht über 50% Ausbeute. Als wir darauf die stark gefärbte Mutterlauge untersuchten, konnten wir daraus noch einen isomeren Disazofarbstoff in fast gleich großer Menge erhalten. Der Farbstoff ist zum Unterschied von dem Grießschen Körper sehr leicht in den organischen Lösungsmitteln löslich und schmilzt schon bei 159°.

Bei der Oxydation dieses isomeren Disazofarbstoffes erhielten wir nun ein Bitriazol, das mit dem *o*-Benzbitriazol (IV.) identisch war. Daraus geht hervor, daß dem Farbstoff vom F. 159° die unsymmetrische Formel (II.) zukommen muß.

Die Ausbeuten an den Bitriazolen waren im allgemeinen unbedeutend. Der unsymmetrische Farbstoff ließ allerdings neben dem *o*-Bitriazol, da die Triazolbildung auch von der 2- nach der 3-Stellung möglich war, noch ein Benzolazo-amino-phenyl-1,3-benztriazol (X.) erwarten. Doch konnten wir diesen Körper nicht auffinden.

Schließlich überzeugten wir uns noch, daß der Disazofarbstoff (XI.) aus 2 Mol Diazobenzolchlorid und 2,4-Toluylendiamin (ein isomerer Farbstoff ist hier nicht möglich) bei der Oxydation in das gleiche Bitriazol (XII.) übergeht, wie der Farbstoff VI aus Benzoldiazoniumchlorid und 2-Phenyl-5-amino-6-methyl-benztriazol (V.).



Als wichtigstes Ergebnis unserer Untersuchung sei nochmals festgestellt, daß die »Doppelkupplung« des *m*-Phenylendiamins nicht einheitlich verläuft. Beim Eintritt der zweiten Diazokomponente sind die Stellungen 2 und 6 des *m*-Phenylendiamins unter den üblichen Reaktionsbedingungen ungefähr gleich begünstigt, so daß zwei isomere Disazofarbstoffe nebeneinander entstehen. Diese beiden Disazofarbstoffe ergeben bei der Oxydation auch zwei isomere Bitriazole.

Versuche.

4-Benzolazo-5-amino-6-methyl-2-phenyl-1.3-benzotriazol (VI).

Eine in Kältemischung stehende Lösung von 22.4 g ($\frac{1}{10}$ Mol) 5-Amino-6-methyl-2-phenyl-1.3-benzotriazol in 1 l Alkohol wird mit 30 g kalzinierter Soda versetzt. Unter gutem Rühren wird zu dieser Mischung $\frac{1}{10}$ Mol Diazobenzolchlorid aus 9.3 g Anilin, 50 ccm Wasser, 30 g Salzsäure (120 g = 1 Mol) und 50 ccm 2-n. Nitritlösung gegeben. Die Kupplung geht in der soda-alkalischen Lösung in $\frac{1}{2}$ Stde. zu Ende. Die Farbbase bleibt in Lösung und wird durch Zugabe von Wasser gefällt. Aus Ligoïn krystallisiert die trockne Base in gelbroten Krystallwärrchen. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln spielend löslich und schmilzt bei 165°.

0.1295 g Subst.: 29 ccm N (757 mm, 23°).

$C_{19}H_{16}N_6$ (328.19). Ber. N 25.61. Gef. N 25.72.

3-Benzolazo-1-methyl-2.6-phenylendiamin.

Zu einer mit Eis versetzten wäßrigen Lösung von 12.5 g 1.2.6-Toluyldiamin (Schmp. 103°) wird allmählich unter Rühren $\frac{1}{10}$ Mol Diazobenzolchlorid-Lösung gegeben. Die freie Mineralsäure wird mit Natriumacetat abgestumpft. Bei Wasserbad-Temperatur scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz das Chlorhydrat krystallinisch ab. Dieses wird nach dem Absaugen in Wasser gelöst, die Lösung durch ein Faltenfilter filtriert und die freie Base durch Füllen mit Ammoniak gewonnen. Aus verd. Alkohol krystallisiert sie in schönen, derben Nadeln vom Schmp. 124°. Der Farbstoff löst sich sehr leicht in allen organischen Lösungsmitteln.

4-Methyl-5-amino-2-phenyl-1.3-benzotriazol (VII.)

11.3 g 3-Benzolazo-1.2.6-toluyldiamin in $\frac{1}{2}$ l 50-proz. Alkohol werden mit der Lösung von 65 g Kupfervitriol in 100 ccm Wasser und 150 ccm Ammoniak 1 Stde. auf Wasserbad-Temperatur erwärmt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen

und durch Kochen mit 80-proz. Essigsäure und einer Spur Zinkstaub vollständig entfärbt. Nach dem Filtrieren und Trocknen auf dem Dampfbad krystallisiert das neue Methyl-pseudoazimid aus Benzin in großen, derben Krystallprismen vom Schmp. 126°. Es löst sich wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und den organischen Kohlenwasserstoffen. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

0.1000 g Sbst.: 21.85 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{13}H_{12}N_4$ (224.14). Ber. N 25.00. Gef. N 25.00.

Dieses Methyl-amino-pseudoazimid bildet mit *p*-Nitro-diazobenzolchlorid eine gelbe Diazoaminoverbindung (VIII); denn sie löst sich farblos in konz. Schwefelsäure. Um die dabei eintretende Spaltung des Farbstoffes nachzuweisen, wird die kalte konzentrierte schwefelsaure Lösung auf Eis gegossen und dann in eine soda-alkalische 2.3.6-Naphthol-disulfonsäure-(R-Salz-)Lösung eingetragen. Es entsteht ein regulärer *o*-Oxyazofarbstoff. Durch vergleichende Versuche zeigt sich der entstehende Farbstoff als identisch mit dem Azofarbstoff aus 4-Methyl-2-phenyl-1.3-benzotriazol-5-diazoniumsulfat und R-Salz. Durch Ausäthern der soda-alkalischen Farbstofflösung wird das zweite Spaltstück, nämlich *p*-Nitrilanilin, der Lösung entzogen, das durch Schmelzpunkt und typische Reaktionen zu erkennen ist. Durch die Isolierung von *p*-Nitrilanilin und durch Identifizierung des Azofarbstoffes ist aber auch eine Wanderung der Diazogruppe erwiesen.

2.6-Dibenzolazo-1.3-phenylendiamin (II.) neben 2.4-Dibenzolazo-1.3-phenylendiamin.

Zu einer in Kältemischung stehenden Lösung von 21.2 g Benzolazo-*m*-phenylendiamin in 1 l Alkohol werden zunächst 30 g Soda und dann die konzentrierte Diazolösung aus 13 g Anilin-Chlorhydrat, 50 ccm Wasser, 18 ccm Salzsäure (120 g = 1 Mol.) und 50 ccm 2-*n*. Nitritlösung gegeben. Die Kupplung ist in kurzer Zeit beendet. Dann wird abgesaugt und der im wesentlichen aus dem bekannten Grießchen Disazofarbstoff, 2.4-Dibenzolazo-1.3-phenylendiamin, vom Schmp. 250° bestehende Rückstand¹⁾ noch viermal mit je $\frac{1}{2}$ l Alkohol ausgekocht. Die vereinigten alkoholischen Filtrate werden auf etwa $\frac{1}{2}$ l eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Das sich in schönen, roten Nadeln abscheidende 2.6-Dibenzolazo-1.3-phenylendiamin (15.5 g also fast 50 % der Theorie), wird nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser zur Analyse noch verschiedentlich

¹⁾ B. 16, 2028 [1883].

aus wenig Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 159°. Der Farbstoff ist allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

0.1420 g Sbst.: 33.4 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{18}H_{16}N_6$ (316.19). Ber. N 26.54. Gef. N 26.82.

2.6-Diphenyl-1.3, 5.7-benzbitriazol (IX.).

Zu einer siedenden Lösung von 10.5 g 4.6-Dibenzolazo-1.3-phenylendiamin (Schmp. 250°) in 50 g Pyridinbasen wird die Lösung von 40 g Kupfervitriol in 80 ccm Wasser und 80 g Pyridinbasen gegeben. Nach etwa 2-stündigem Kochen unter ständigem Rühren ist durch Tüpfelproben auf Filtrierpapier kein Farbstoff mehr nachweisbar. Das Reaktionsgemisch wird in 1 l Wasser gegossen, abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Essigsäure und zuletzt mit Eisessig gewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach gefärbt abläuft. Dann wird der gesamte Nutschenrückstand in viel siedendem Eisessig gelöst und die Lösung durch Zugabe von etwas Zinkstaub entfärbt. Nach dem Erkalten krystallisiert das Di-pseudoazimid in kleinen, silberglänzenden Schüppchen, die zur Analyse noch einmal aus siedendem Pyridin mit wenig Wasser gefällt werden.

Das symmetrische Di-pseudoazimid löst sich nur sehr wenig in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwer in Eisessig und leicht in Pyridin. Schmp. 334°.

0.1361 g Sbst.: 0.3450 g CO_2 , 0.0494 g H_2O . — 0.0982 g Sbst.: 21.8 ccm N (11°, 760 mm).

$C_{18}H_{12}N_6$ (312.25). Ber. C 69.20, H 3.88, N 26.92.

Gef. » 69.16, » 4.06, » 26.68.

2.5-Diphenyl-1.3, 4.6-benzbitriazol (IV.).

Die Darstellung und die Aufarbeitung des unsymmetrischen Benzbitriazols aus dem Disazofarbstoff vom Schmp. 159° geschieht mit Kupferoxyd-pyridin-salz-Lösung in derselben Weise wie die Darstellung des symmetrischen 2.6-Diphenyl-1.3.5.7-benzbitriazols. Zuletzt wird aus Eisessig umkrystallisiert. Das so gewonnene Benzbitriazol schmilzt bei 221° und erweist sich durch Misch-Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeitsversuche als identisch mit dem in der ersten Abhandlung aus dem Farbstoff 4-Benzolazo-5-amino-2-phenyl-1.3-benztriazol dargestellten Di-pseudoazimid.

1-Methyl-3.5-dibenzolazo-2.4-phenylendiamin (XI.).

$\frac{1}{10}$ Mol. Benzolazo-1.2.4-toluyldiamin wird wie bei dem vorherigen Disazofarbstoff in alkoholisch-sodaalkalischer Lösung mit $\frac{1}{10}$ Mol. Diazobenzolchlorid gekuppelt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. ist die Kupp-

lung beendigt. Die nur wenig abgeschiedene Farbbase wird durch Zugabe von Wasser vollständig gefällt, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Dann wird auf Ton getrocknet und aus sehr wenig Ligroin oder etwa 80-proz. Alkohol nochmals umkrystallisiert. In allen organischen Lösungsmitteln ist die Farbbase sehr leicht löslich. Aus Ligroin krystallisiert sie in langen, roten, verfilzten Nadeln vom Schmp. 135°. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

0.1230 g Sbst.: 27.0 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{19}H_{18}N_6$ (330.30). Ber. N 25.48. Gef. N 25.58.

2.5-Diphenyl-7-methyl-1.3, 4.6-benzbitriazol (XII).

I. Darstellung: Der Farbstoff 1-Methyl-3.5-dibenzolalzo-2.4-phenylendiamin wird wie die beiden vorherigen Disazofarbstoffe mit Kupferpyridinsulfat-Lösung oxydiert und aufgearbeitet. Zur Analyse wird aus Eisessig umkrystallisiert. In Krystallform, Löslichkeit und Fluorescenz ähnelt das unsymmetrische Diphenyl-methyl-benzbitriazol sehr dem nicht methylierten. Schmp. 192°.

II. Darstellung: 10 g 4-Benzolazo-5-amino-6-methyl-2-phenyl-1.3-benztriazol werden mit 10 g Bleisuperoxyd in 50 ccm Xylol etwa 5 Stdn. gekocht, bis auf Filtrierpapier auch nach dem Ansäuern kein Farbstoff mehr nachweisbar ist. Nach dem Absaugen vom anorganischen Rückstand wird das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der dunkle Rückstand wird solange mit kaltem Eisessig behandelt, bis er denselben nur noch wenig anfärbt. Zuletzt wird aus Eisessig unter Zinkstaubzusatz umkrystallisiert. Ausbeute 6 g. Die Identität mit der Verbindung aus Darstellung I wurde am Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit erkannt.

0.1040 g Sbst.: 23.6 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{19}H_{14}N_6$ (326.27). Ber. N 25.76. Gef. N 25.97.

Biebrich a. Rh., Kalle & Co., Aktiengesellschaft.