

RÉSUMÉ.

Nous avons étudié, à l'aide d'un appareil approprié, l'action de l'ozone sur l'acide acétique concentré et nous avons établi qu'il se formait de petites quantités d'un corps peroxydique: l'acide peracétique, qui, si l'acide acétique n'est pas anhydre, réagit avec l'eau pour donner du peroxyde d'hydrogène. Pratiquement on peut cependant considérer l'acide acétique comme inattaquable par l'ozone. Les spectres d'absorption de l'acide ozoné ont également été étudiés.

L'anhydride acétique n'est que très peu attaqué par l'ozone.

Laboratoires de chimie technique, théorique
et d'électrochimie de l'Université.

Genève, octobre 1942.

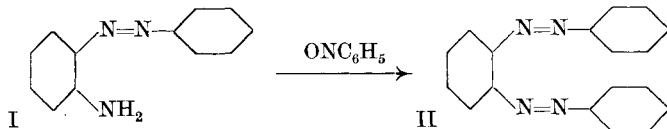
156. Über o-Disazo-benzol

(23. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte)¹⁾

von Paul Ruggli und Jürg Rohner.

(1. XI. 42.)

Im Anschluss an frühere Untersuchungen²⁾ über p-Disazo-benzol und weitere Poly-azobenzole hatten wir Interesse, ähnliche Verbindungen auch in der o-Reihe darzustellen und zu untersuchen. Da es uns auf die Grundsubstanzen (ohne Auxochrom) ankam, wählten wir nicht den Weg der Diazotierung und Kuppelung, sondern die früher von uns benutzte Nitrosobenzol-Methode. Das gegebene Ausgangsmaterial war das o-Amino-azobenzol (I). Wenn man seine Lösung in Eisessig bei Zimmertemperatur mit Nitrosobenzol stehen lässt, krystallisiert nach einiger Zeit in guter Ausbeute das noch unbekannte o-Disazo-benzol (II) in prachtvollen violettroten Blättchen vom Smp. 106°, die beim Umlösen grosse Platten bilden können.



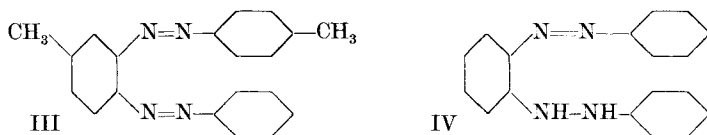
Ein Dimethylderivat (III) wurde bereits früher³⁾ in unserem Laboratorium aus o-Amino-azo-p-toluol und Nitrosobenzol erhalten und als intensiv bordeauxrote Blättchen beschrieben.

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. **24**, 1080 (1941).

²⁾ z. B. P. Ruggli und Ch. Petitjean, Helv. **21**, 711 (1938); vgl. auch P. Ruggli und M. Stäubli, Helv. **24**, 1080 (1941).

³⁾ P. Ruggli und A. Courtin, Helv. **15**, 81, 99 (1932). Eigentliche Farbstoffe der o-Disazo-Reihe wurden dort und in spätern Mitteilungen beschrieben.

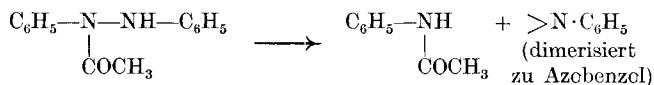
Die Struktur des o-Disazo-benzols (II) wird durch seine reduktive Spaltung bewiesen. Bei der Hydrierung mit Wasserstoff und Platin-oxyd werden 8 Wasserstoffatome aufgenommen, wobei die Substanz zu o-Phenylendiamin und Anilin zerfällt.



Zu seiner Charakterisierung waren zunächst die Produkte der partiellen Hydrierung zu untersuchen, zumal sich das o-Disazo-benzol wegen seiner genügenden Löslichkeit auch in kalten Lösungsmitteln für solche Versuche viel besser eignet als das früher bearbeitete, selbst in der Hitze recht schwerlösliche p-Disazo-benzol.

Von den Versuchen zur Teilreduktion bewährte sich zunächst kurzes Erwärmen mit Zinkstaub in ammoniakhaltigem Alkohol. Die tiefrote Lösung des o-Disazo-benzols (II) wird dabei etwas dunkler. Unterbricht man alsbald, so krystallisieren orangerote Nadeln, welche aus o-Hydrazo-azobenzol (IV) bestehen. Sie sind in krystallisierter Form heller, in Lösung jedoch etwas tiefer rot als o-Disazo-benzol unter gleichen Verhältnissen. Die Analysenwerte weichen natürlich wenig von denen des Disazo-benzols ab, doch geht die Struktur aus folgenden Tatsachen hervor: die hydrierende Spaltung zu o-Phenylendiamin und Anilin erfordert 6 Wasserstoffatome. Bei längerem Stehen der Pyridinlösung des o-Hydrazo-azobenzols (IV) an der Luft wird durch Dehydrierung o-Disazo-benzol (II) zurückgebildet. Das trockene o-Hydrazo-azobenzol (IV) ist jedoch völlig beständig¹⁾, demnach scheint die sonst oft unbeständige Hydrazostufe durch die Azogruppe einigermassen stabilisiert zu werden.

Das para-Hydrazo-azobenzol wurde früher²⁾ nur als Monoacetylderivat gefasst. Wir haben daher auch das o-Hydrazo-azobenzol (IV) mit Essigsäure-anhydrid behandelt und ein orangerotes Monoacetylderivat (V) erhalten. Als Beleg für die Stellung der Acetylgruppe am „äußeren“ Stickstoffatom wurde hier nicht die hydrierende, sondern die thermische Spaltung ausgeführt, die bekanntlich beim einfachen Monoacetylhydrazobenzol unter Wanderung eines Wasserstoffatoms zu Acetanilid und Azobenzol führt:

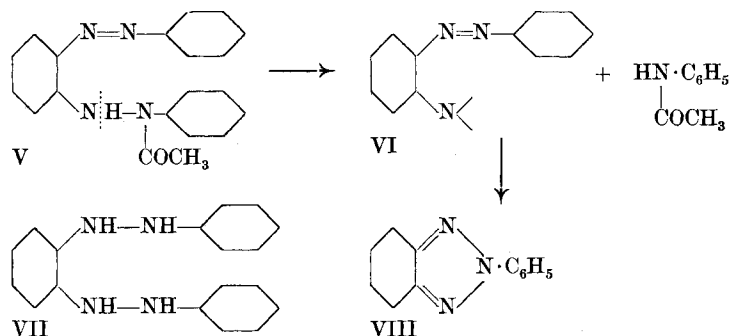


Stände in unserem Beispiel die Acetylgruppe am „inneren“ Stickstoffatom, so wäre o-Acetamino-azobenzol und der Rest NC_6H_5 in

¹⁾ Nach einem halben Jahr war der Schmelzpunkt nur um 1,5° gesunken.

²⁾ P. Ruggli und Ch. Petitjean, Helv. **21**, 713, 720, 721 (1938).

dimerisierter Form als Azobenzol zu erwarten. Statt dessen erhielten wir bei kurzem Erwärmen auf 180—200° in recht glatter Reaktion Acetanilid und 2-Phenyl-benzo-triazol (VIII). Letzteres wurde sogar schneller rein erhalten als das durch Oxydation von *o*-Amino-azobenzol (I) dargestellte Vergleichspräparat. Die Spaltung ist also nach folgendem Schema (V, VI, VIII) vor sich gegangen. Der ungesättigte Rest VI dimerisiert sich also nicht zu *o,o'*-Trisazo-benzol, sondern zeigt die vom *o*-Amino-azobenzol her bekannte Neigung zum Triazol-Ringschluss.



Kocht man das (nicht acetylierte) *o*-Hydrazo-azobenzol (IV) einige Zeit mit Eisessig, so erhält man 25% *o*-Disazobenzol (II) und 25% 2-Phenyl-benzo-triazol (VIII); der Rest ist verharzt und riecht nach Anilin. Wie die Ausbeute zeigt, verläuft diese Reaktion weniger durchsichtig als die oben erwähnte.

Führt man die Reduktion des *o*-Disazo-benzols etwas weiter, so kann man das farblose *o*-Dis-hydrazobenzol (VII) fassen. Zweckmässig arbeitet man dabei nicht in kochendem Alkohol, sondern in Pyridin mit Zinkstaub und Ammoniak bei 20—30° bis zur Entfärbung. Durch rasche Aufarbeitung im Stickstoffstrom erhält man farblose Krystalle, die durch Umkrystallisieren analysenrein isoliert werden können und sich am ehesten in Stickstoffatmosphäre über festem Kaliumhydroxyd kurze Zeit halten.

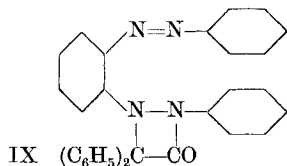
Wir finden beim *o*-Dis-hydrazo-benzol (VII) eine Empfindlichkeit gegen zweierlei Einflüsse, nämlich gegen Luftsauerstoff und gegen Säuren. An der Luft wird die Substanz rasch gelb und orangerot, in Gegenwart von Pyridin wird sie in der Hauptsache zu *o*-Disazo-benzol dehydriert, das mit 70% Ausbeute isoliert wurde. Ein Ringschluss zu einem Diphenyl-benzo-tetrazin wurde nicht beobachtet.

Noch empfindlicher als gegen Luft ist die Substanz gegen Säuren, auch gegen Essigsäure-anhydrid und sogar gegen Kohlendioxyd. Sie wird dabei disproportioniert zu Anilin und *o*-Amino-azobenzol (I). Es besteht also grosse Neigung, den Wasserstoff der einen Hydrazo-

gruppe an die andere abzugeben, wobei letztere reaktiv aufgespalten wird, während erstere in eine Azogruppe übergeht. In der Tat wird ein unter Kohlendioxyd aufbewahrtes Präparat bald feucht und riecht nach Anilin, daneben findet man nahezu quantitativ o-Aminoazobenzol. Dies ist der Grund für Aufbewahrung über Kaliumhydroxyd.

Im o-Dis-hydrazobenzol (VII) liegt unseres Wissens der erste Fall der Isolierung eines Dis-hydrazokörpers vor. Die o-Stellung der Gruppen dürfte strukturell nicht wesentlich sein, wohl aber liegt ihr Vorzug in den günstigen Löslichkeitsverhältnissen, die ein vorsichtiges rasches Arbeiten ohne nennenswerte Erhitzung erlauben. Andererseits dürfte die auffallend leichte Disproportionierung durch die o-Stellung begünstigt werden. Wir hoffen, bald über weitere Beispiele zu berichten, um über die Bildung und Stabilität solcher Körper nähere Aussagen machen zu können.

Vor kurzem haben *A. H. Cook* und *D. G. Jones*¹⁾ festgestellt, dass cis-Azobenzol mit Diphenyl-keten in Petroläther ein Additionsprodukt gibt, während die trans-Form erst nach längerem Erhitzen auf 125° bis 130° mit 15% Ausbeute reagiert, rascher natürlich bei Uviol-Belichtung infolge Umlagerung zur cis-Form. Auch wir haben unser o-Dis-azobenzol mit Diphenyl-keten umgesetzt, wobei sich Benzol als Lösungsmittel bewährte. Es entstand — auch bei Anwendung von überschüssigem Diphenyl-keten — ein Additionsprodukt von 1 Mol o-Disazo-benzol an 1 Mol Diphenyl-keten, dem wir Formel IX oder X zuschreiben.



Die Substanz krystallisiert in grossen roten, ziemlich schwer löslichen, prachtvoll ausgebildeten Krystallen. Bemerkenswert ist die gute Ausbeute: 97% rohes, bzw. 72% reines Produkt. Noch auffälliger ist die Tatsache der leichten Bildung angesichts des Umstandes, dass die Substanz nicht nur beim Belichten an der Quecksilberlampe, sondern mindestens ebensogut ohne Belichtung entsteht. Man könnte daher an die Möglichkeit denken, dass im o-Disazobenzol eine der Azogruppen die trans-, die andere die cis-Konfiguration aufweise. Diese Hypothese möchten wir vorläufig ablehnen, da gerade bei einer o-Verbindung die cis-Form kaum freiwillig, d. h. ohne Energiezufuhr entstehen würde. Auch war unser o-Disazobenzol chromatographisch einheitlich. Wir neigen daher zu der

¹⁾ Soc. 1941, 184.

Auffassung, dass in unserem Falle die *trans,trans*-Konfiguration vorliegt und dass sie infolge ihrer hohen Reaktionsfähigkeit leichter zu dieser Addition befähigt ist als das gewöhnliche *trans*-Azobenzol. Auch dort handelt es sich ja anscheinend nur um graduelle Unterschiede.

Wir gedenken in nächster Zeit u. a. die Belichtung des *o*-Disazobenzols zu untersuchen, um die Möglichkeit zur Ausbildung stereoisomerer Formen zu prüfen.

Hervorzuheben ist die ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit aller in dieser Arbeit beschriebenen Substanzen.

Experimenteller Teil.

o-Amino-azobenzol¹⁾ (I).

Benzoyl-*o*-nitranilin. 14 g *o*-Nitranilin werden auf dem Wasserbad in 15 g Diäthylanilin²⁾ gelöst und noch heiss portionsweise in etwa 10 Minuten mit 14 g Benzoylchlorid versetzt. Da die Temperatur wesentlich steigt, sorgt man durch gelegentliche Kühlung, dass sie unterhalb 120° bleibt. Nach beendetem Zusatz erwärmt man noch 20 Minuten auf dem Wasserbad und giesst dann in eine Mischung von 150 cm³ Wasser und 10 cm³ konz. Salzsäure. Der ausgefallene Krystallkuchen wird zur Entfernung von anhaftendem Diäthylanilin dreimal mit salzsäurehaltigem Wasser (insgesamt 300 cm³ Wasser und 20 cm³ konz. Salzsäure) verrieben, abgesaugt und schliesslich mit reinem Wasser gewaschen. Man krystallisiert die abgepressten Krystalle aus 300 cm³ siedendem Alkohol um und erhält 22,7 g (93% der Theorie) goldgelbe Nadeln vom Smp. 90—92° (Lit. 94°).

Monobenzoyl-*o*-phenyldiamin (*o*-Amino-benzanilid). 20g Benzoyl-*o*-nitranilin werden in eine genügend grosse Hydrierflasche³⁾ gefüllt und vorsichtig (wegen Springen) 750 cm³ heisser Alkohol zugegeben⁴⁾, worauf man viel *Raney*-Nickel (3—4 Teelöffel) zusetzt und hydriert. Wenn man warm anfängt, kommt die Hydrierung in 3—4 Stunden zum Stillstand. Die Wasserstoffaufnahme lag praktisch zwischen 4850 und 5900 cm³ und betrug meist ca. 5250 cm³ (ber. 5500 cm³). Nach Abfiltrieren des Katalysators wird der Alkohol bis auf 80—100 cm³ abdestilliert, worauf beim Erkalten ein dicker Krystallbrei von Monobenzoyl-*o*-phenylen-diamin ausfällt. Ausbeute 17 g oder 96% der Theorie; Rohsmp. 148—151° (Lit. 151—152°).

Benzoyl-*o*-amino-azobenzol. 10 g *o*-Amino-benzanilid werden in 35 cm³ Eisessig und 20 cm³ Alkohol⁵⁾ unter gelindem Erwärmen (bis 40°) gelöst, was etwa 10 Minuten dauert. Nach Erkalten versetzt man mit 5 g Nitrosobenzol, das bei halbstündigem Schüttern auf der Maschine in Lösung geht. Nach 24-stündigem Stehen wird der Krystallbrei

¹⁾ Vgl. *F. H. Witt*, B. **45**, 2380 (1912).

²⁾ Dimethylanilin ist auch brauchbar.

³⁾ Die gesamte Füllung einer Hydrierflasche soll weniger als die Hälfte des Rauminhalts, zweckmässig nur ein Drittel betragen.

⁴⁾ Mit kaltem Alkohol kommt die Hydrierung nur langsam in Gang. Verwendet man weniger Alkohol, so geht sie langsam oder gar nicht.

⁵⁾ Die Lösungsmittelmenge ist gegenüber den Angaben von *Witt* um 25% vermindert.

abgesaugt und auf Ton gepresst, die Mutterlauge gibt bei weiterem Stehen nur noch wenige Krystalle. Ausbeute 50—54% der Theorie, Rohsmp. 118—120° (rein 122°).

Die Verseifung zu o-Amino-azobenzol erfolgt durch 3-stündiges Kochen mit der zehnfachen Menge 10-proz.¹⁾ alkoholischem Kaliumhydroxyd.

o-Disazo-benzol (II).

5 g o-Amino-azobenzol werden in 22 cm³ Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach Erkalten gibt man 3,3 g festes Nitrosobenzol (10% Überschuss) hinzu und bringt dieses durch Umschwenken in Lösung. Nach 48-stündigem Stehen werden die reichlich ausgeschiedenen Krystalle von o-Disazo-benzol abgesaugt. Sie sind bereits recht rein; Rohsmp. 104—107°, Ausbeute 6 g oder 83% der Theorie. Die Mutterlauge hinterlässt nur Harze. Durch Umkrystallisieren aus der 12-fachen Menge heissen Eisessigs erhält man violettrote längliche Blättchen vom Smp. 106—108°. Eine Probe des Präparats wurde in Alkohol oder Benzol an Aluminiumoxyd chromatographiert und erwies sich als einheitlich.

4,528 mg Subst. gaben 12,512 mg CO₂ und 2,081 mg H₂O

2,040 mg Subst. gaben 0,352 cm³ N₂ (15°, 735 mm)

C₁₈H₁₄N₂ Ber. C 75,52 H 4,89 N 19,58%

Gef. „ 75,36 „ 5,14 „ 19,78%

Die Löslichkeit in kalten Lösungsmitteln beträgt für 1 g etwa 10 cm³ Benzol, 30 cm³ Äther, 125 cm³ Eisessig oder 200 cm³ Alkohol.

Reduktive Aufspaltung. 0,5 g o-Disazo-benzol wurden in 10 cm³ Alkohol suspendiert und mit Wasserstoff und 0,05 g Platinoxyd bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 5½ Stunden war eine helle Lösung entstanden und die Wasserstoffaufnahme kam nach Verbrauch von 178,5 cm³ (23°, 743 mm Druck, Platinwert bereits abgezogen) zum Stillstand. Für 8 Wasserstoffatome berechnen sich 176,5 cm³. Zum Nachweis des o-Phenylendiamins wurde das Filtrat 10 Minuten mit 0,35 g Benzil gekocht. Nach 2 Tagen krystallisierten 0,35 g Diphenyl-chinoxalin; Schmelzpunkt nach Umlösen 121—124°; die Mischprobe mit einem bei 124° schmelzenden Präparat schmolz bei 122—125°. Das Filtrat ergab beim Verdunsten weitere 0,1 g Diphenyl-chinoxalin, von dem das Anilin (Geruch) durch verdünnte Salzsäure abgetrennt wurde. Die Lösung hinterliess 0,3 g Anilinhydrochlorid. Die Ausbeute an Anilin betrug also 66%, an Diphenyl-chinoxalin 92% der Theorie.

Additionsprodukt von o-Disazo-benzol an Diphenylketen (IX oder X).

I. In einem Reagensglas wurde 1 g Diphenylketen unter Kohlendioxyd mit 1,4 g o-Disazo-benzol und 2 cm³ Petroläther versetzt. Dies entspricht 1,05 Mol Keten auf 1 Mol Disazo-benzol. Das zugeschmolzene Rohr blieb fünf Tage im diffusen Licht (Laboratorium) stehen. Es bildeten sich zwei Schichten; die untere dunklere war unverändertes

¹⁾ Gewichtsprozent. Gewöhnlich wurde konz. methylalkoholisches Kaliumhydroxyd mit der erforderlichen Menge Äthylalkohol verdünnt.

Disazo-benzol, die obere ergab beim Anreiben mit Methanol ein orangebraunes Pulver. Dieses wurde mit sehr verdünntem Ammoniak ausgezogen, um Diphenylessigsäure zu entfernen, doch waren nur Spuren vorhanden. Der orangebraune Niederschlag wog 1,1 g und ergab nach Umlösen aus viel Äthylalkohol 0,4 g oder 17% der Theorie an Additionsprodukt. Die Krystalle (Smp. 159—163°) ergaben nach weiterem Umkrystallisieren rote Prismen vom Smp. 162—163°.

4,551 mg Subst. gaben 13,362 mg CO₂ und 2,087 mg H₂O

3,844 mg Subst. gaben 0,398 cm³ N₂ (24°, 742 mm)

C ₃₂ H ₂₄ ON ₄	Ber. C	79,97	H	5,03	N	11,66%
	Gef. „	80,07	„	5,13	„	11,62%

II. 2,1 Mol Diphenyl-keten auf 1 Mol Disazo-benzol. Es wurden 1,6 g Diphenylketen, 1,1 g o-Disazo-benzol und 6 cm³ Petroläther im Quarzreagensglas unter Kohlendioxyd vermischt und 37 Stunden an der Quecksilberlampe bestrahlt. Ein Teil der neuen Substanz liess sich direkt in Krystallform isolieren, der harzige Rest wurde mit Methanol verrieben. Ausbeute 0,37 g oder 20% der Theorie, Rohsmp. 159—163°. Der Überschuss an Diphenyl-keten war also zwecklos.

III. Molverhältnis 1:1, ohne Licht, Benzol als Lösungsmittel. Da sich die Substanzen in den ersten beiden Versuchen nicht recht mischten, wurde nun Benzol verwendet, das beide Komponenten homogen löst. 1,5 g Diphenyl-keten, 2,2 g o-Disazo-benzol und 20 cm³ absolutes Benzol wurden unter Kohlendioxyd eingeschmolzen und ohne Belichtung 2 Monate stehen gelassen¹⁾. Nach Verdunsten hinterblieb eine rote zähe Masse, die beim Anreiben mit Methanol krystallin wurde; Rohausbeute 3,6 g oder 97%. Nach Umlösen aus 120 cm³ kochendem Alkohol erhielt man 2,5 g oder 68% der Theorie vom Smp. 161° bis 163°. Die Mutterlauge ergab weitere 0,15 g, wodurch die Ausbeute auf 72% steigt.

IV. Dieser Versuch wurde wie Versuch III, jedoch im Quarzreagensglas unter 26-stündigem Belichten an der Quecksilberlampe ausgeführt. Die analoge Aufarbeitung (nach zwei Monaten) ergab 68% Rohausbeute, einmal umkrystallisiert 36%, Smp. 159 bis 161°.

o-Hydrazo-azobenzol (IV).

0,7 g o-Disazo-benzol werden in 15 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, mit 2 cm³ konz. wässrigem Ammoniak versetzt und in etwa 5 Minuten 4 g Zinkstaub unter Umschwenken eingestreut, wobei die Farbe etwas dunkler wird. Man erwärmt darauf noch weitere 10 Minuten zum Sieden und gibt während dieser Zeit tropfenweise weitere 2 cm³ konz. Ammoniak hinzu. Dann wird sofort heiss filtriert und erkalten gelassen. Nach einer halben Stunde kann man 0,4 orangerote Nadeln vom Smp. 93—96° absaugen, bei teilweisem Verdunsten erhält man weitere 0,05 g. Bei völligem Eindunsten bleibt ein unbrauchbarer, etwas verschmierter Rückstand (0,1 g), der nach Anilin riecht und auch noch etwas unverändertes Disazo-benzol enthält. Der Hydrazo-azokörper wird aus der 23-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert und ergibt orangerote Nadeln vom Smp. 98,5°

¹⁾ Wegen der Ferien; vermutlich werden auch hier einige Tage genügen.

bis 100°. Eine Mischprobe mit o-Disazo-benzol (Smp. 106—108°) zeigt eine starke Schmelzpunktserniedrigung; Mischsmp. 75—85°.

4,600 mg Subst. gaben 12,655 mg CO₂ und 2,442 mg H₂O
 2,101; 1,898 mg Subst. gaben 0,365; 0,324 cm³ N₂ (25°, 740 mm; 17,5°, 740 mm)
 C₁₈H₁₆N₄ Ber. C 75,00 H 5,56 N 19,44%
 Gef. „ 75,03 „ 5,93 „ 19,38; 19,59%

Reduktive Spaltung. 0,2 g o-Hydrazo-azobenzol wurden in 6 cm³ Alkohol suspendiert und mit 0,02 g Platinoxid in 3½ Stunden bei Zimmertemperatur hydriert. Die Aufnahme betrug nach Abzug des Platinwertes 57,5 cm³ (23,5°, 743 mm); berechnet für Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen 53,5 cm³. Das Filtrat gab nach Kochen mit 0,15 g Benzil 0,17 g Diphenyl-chinoxalin (ber. 0,2 g) und durch Ausziehen des Restes mit verdünnter Salzsäure 0,1 g Anilin-hydrochlorid.

Dehydrierung an der Luft. Das krystallisierte o-Hydrazo-azobenzol ist gegen Luft beständig; in Gegenwart von Pyridin wird es an der Luft langsam dehydriert. 0,1 g wurden in 4 cm³ Pyridin bis zur Verdunstung offen stehen gelassen. Es verblieben violettrote Blättchen von o-Disazo-benzol, die ein wenig Harz enthielten und aus Eisessig umkrystallisiert den Smp. 100—106° zeigten (rein 106—108°).

Einwirkung von Eisessig. 2 g o-Hydrazo-azobenzol (IV) wurden mit 8 cm³ Eisessig 1½ Stunden im Stickstoffstrom unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten krystallisierten 0,5 g reines o-Disazobenzol (II). Das Filtrat wurde sehr vorsichtig mit 4 cm³ Wasser ausgespritzt und die abgesaugte, nicht einheitliche braune Krystallmasse (0,55 g) umkrystallisiert. Da sie noch etwas Disazo-benzol enthält, das schwer abtrennbar ist, löst man sie zweckmässig in Petroläther und lässt im Reagensglas sehr langsam eindunsten, wobei sich grosse Krystalle bilden, die mechanisch getrennt werden. Die hellbraunen Platten gingen beim Umlösen aus Methanol in die charakteristischen langen Nadeln des 2-Phenyl-benzo-triazols (VIII) über, die durch die Mischprobe identifiziert wurden. Wird das Ausspritzen der Triazol-haltigen Lösung weiter fortgesetzt, so fallen reichlich schwarze Schmierer aus.

Acetylderivat (V). In eine Mischung von 1 cm³ Essigsäureanhydrid und 6 cm³ Äther wurde 1 g o-Hydrazo-azobenzol (IV) eingetragen. Es löste sich bei gelindem Erwärmen mit dunkelroter Farbe. Nach Verdunsten des Äthers liess man 2 Tage stehen und versetzte mit Wasser, worauf sich alsbald 1,1 g gelboranges Pulver vom Smp. 98—105° abschied. Das abgesaugte Produkt wurde in 10 cm³ kochendem Alkohol gelöst; über Nacht krystallisierten 0,85 g dicke orangerote Kryställchen, während die Mutterlauge beim Verdunsten weitere 0,25 g ergab. Durch Umlösen aus Alkohol stieg der Smp. auf 102—103,5°.

4,232 mg Subst. gaben 11,245 mg CO₂ und 2,134 mg H₂O
 2,606 mg Subst. gaben 0,386 cm³ N₂ (16°, 745 mm)
 C₂₀H₁₈ON₄ Ber. C 72,69 H 5,49 N 16,97%
 Gef. „ 72,47 „ 5,64 „ 17,15%

Thermische Spaltung des Acetylderivats. 0,35 g Substanz wurden in einem kleinen Reagensglas im Luftbad 5 Minuten auf 180—200° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Substanz restlos zu einer fast farblosen strahligen Krystallmasse. Diese wurde in heissem Methanol gelöst und gab lange farblose Nadeln, die beim nochmaligen Umlösen farblos wurden; Smp. 106,5—107,5°.

1,859 mg Subst. gaben 0,357 cm³ N₂ (18°, 733 mm)

C₁₂H₉N₃ Ber. N 21,54 Gef. N 21,73%

Die Mischprobe mit einem Präparat von 2-Phenyl-benzo-triazol, das durch Oxydation von o-Amino-azobenzol mit Chromtrioxyd in 50-proz. Essigsäure dargestellt war, ergab keine Schmelzpunkts-erniedrigung. Die Mutterlauge hinterliess einen Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser die charakteristischen farb-losen Blättchen des Acetanilids gab (Mischprobe).

o-Dis-hydrazobenzol (VII).

1 g o-Disazo-benzol wird in 15 cm³ kaltem Pyridin gelöst, mit 6 cm³ konz. wässrigem Ammoniak versetzt und auf einmal über-schüssiger Zinkstaub (5 g) zugegeben. Beim Umschwenken färbt sich die Lösung etwas dunkler, erwärmt sich von selbst bis auf etwa 32° und wird schliesslich nahezu farblos bzw. schwach gelblich. In Stickstoffatmosphäre filtriert man durch ein Faltenfilter direkt in 100 cm³ ausgekochtes kaltes Wasser und spült mit wenig Pyridin nach. Im Wasser bildet sich ein rein weisser Niederschlag, der sich bald gelblich färbt und sich beim Kühlen flockig absetzt. Man saugt ihn unter Stickstoff ab, wäscht mit Wasser und schliesslich mit 3 cm³ kaltem Alkohol, worauf er rasch auf Ton gepresst wird. Die Ausbeute beträgt 0,9 g.

Das Rohprodukt wird in 24 cm³ heisses absolutes Benzol einge-tragen und unter Stickstoff bis zur Lösung erwärmt. Durch Zusatz von Natriumsulfat bindet man Spuren Feuchtigkeit und filtriert nach etwa 5 Minuten — immer unter Stickstoff — durch ein Faltenfilter. Da beim Erkalten nur wenig krystallisiert, gibt man 15 cm³ abso-luten Petroläther hinzu, worauf Kryställchen ausfallen, die unter dem Mikroskop als farblose Büschel länglicher Blättchen erscheinen. (Sie können auch aus Dioxan oder Aceton mit Wasser gefällt werden.) Nach dem Absaugen werden sie mit Petroläther und eisgekühltem absolutem Äther gewaschen¹⁾. Die Krystalle bleiben unter Stickstoff kurze Zeit rein weiss.

3,815 mg Subst. gaben 10,408 mg CO₂ und 2,168 mg H₂O

2,043 mg Subst. gaben 0,361 cm³ N₂ (27°, 736 mm)

C₁₈H₁₈N₄ Ber. C 74,44 H 6,25 N 19,31%
Gef. „ 74,41 „ 6,36 „ 19,47%

¹⁾ Da die Substanz in Äther löslich ist, nimmt man für präparative Zwecke wenig Äther; das Analysenpräparat wurde mit mehr Äther gewaschen.

Die Substanz wird auch im Hochvakuum (durch Disproportionierung) nach einer Stunde gelblich und zeigt alsbald rote Punkte. Ein Präparat, das über festem Kaliumhydroxyd in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt war, wurde in einigen Stunden nur gelblich, blieb aber fest. Andere Präparate wurden unter Stickstoff allmählich rot und zähflüssig und rochen nach Anilin; rascher trat diese Veränderung unter Kohlendioxyd ein.

Der Schmelzpunkt hängt natürlich von der Einheitlichkeit und Trockenheit ab. Unser Analysenpräparat wurde bei raschem Erhitzen im Kapillarrohr bei 122° gelborange, bei 128° sinterte es und war bei 132° völlig geschmolzen.

Dehydrierung an der Luft. Eine Lösung von 0,45 g frisch bereitetem o-Dis-hydrazobenzol in 4 cm³ Pyridin wurde an der Luft sofort orange. Nach freiwilligem Verdunsten hinterblieb ein dunkles Harz, aus dem durch Umkrystallisieren aus 4 cm³ Eisessig 0,35 g o-Disazo-benzol in violettroten Blättchen isoliert wurden. Der Schmelzpunkt war etwas unscharf (103—108°), doch ergab die Mischprobe Identität.

Disproportionierung. a) unter Kohlendioxyd. 5 g o-Disazo-benzol wurden nach der beschriebenen Methode zu o-Dis-hydrazobenzol reduziert und das Produkt (4,5 g) unter Kohlendioxyd aufbewahrt. Am nächsten Tag war das Präparat rot, teilweise zerflossen und roch nach Anilin. Nach 4 Tagen wurde das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert¹⁾, sauer eingedampft und in Form von 1,88 g Acetanilid (90 % der Theorie) isoliert. Der nicht flüchtige Teil der Substanz erstarrte nach längerem Stehen und wurde abgesaugt. Ausbeute 3 g oder 98 % der Theorie o-Amino-azobenzol vom Rohsmp. 54—58°. Die Mischprobe mit reinem o-Amino-azobenzol (Smp. 59°) ergab keine Erniedrigung. Eine Mischprobe mit o-Disazobenzol oder o-Hydrazo-azobenzol gab Schmelzpunktserniedrigungen von etwa 10°.

b) mit Essigsäure-anhydrid. 1,8 g frisch dargestelltes o-Dis-hydrazobenzol wurden in 20 cm³ Essigsäure-anhydrid, die auf 70° erwärmt waren, eingetragen. Sofort entstand eine rote Lösung, die man nach halbstündigem Kochen erkalten liess. Durch Wasserzusatz wurde reichlich o-Acetamino-azobenzol gefällt, das nach Absaugen und Umlösen aus Methylalkohol den Smp. 122,5—123,5° zeigte und mit dem bekannten o-Acetamino-azobenzol keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Auf die Isolierung der daneben entstehenden geringen Menge Acetanilid wurde verzichtet.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

¹⁾ Diese Operation kann natürlich ebenfalls die Disproportionierung begünstigen, doch war sie u. E. schon vorher, d. h. in der Kälte beendet. Da das Anilin rötlich überging, scheinen Spuren von o-Amino-azobenzol flüchtig zu sein.