

101. Über m-Dis-azobenzol

(29. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte¹⁾)

von Paul Ruggli und Walter Wüst.

(12. V. 45.)

Nachdem in früheren Untersuchungen²⁾ das o- und p-Dis-azobenzol behandelt worden waren, haben wir in der vorliegenden Arbeit das m-Dis-azobenzol (VIII) und einige seiner Derivate dargestellt³⁾. Auch hier führte die bewährte Methode der Umsetzung von Nitrosobenzol mit einem geeigneten aromatischen Amin zum Ziel: es entsteht aus m-Amino-azobenzol (VI) und Nitrosobenzol in kalter Eisessig-Alkohol-Lösung.

Das erforderliche m-Amino-azobenzol (VI) ist bekannt. Es lässt sich am einfachsten nach *G. Charrier* und *A. Beretta*⁴⁾ durch Kondensation von m-Nitranilin mit Nitrosobenzol zu m-Nitro-azobenzol (III) und Reduktion des letzteren mit Natriumsulfid bereiten. Daneben haben wir auch die katalytische Hydrierung von Acetyl-m-nitranilin (II), Kondensation des m-Amino-acetanilids (IV) mit Nitrosobenzol zu m-Acetamino-azobenzol (VII) und dessen alkalische Verseifung⁵⁾ mit einigen Abänderungen benutzt. Eine weitere mögliche Variante, nämlich die Oxydation des m-Amino-acetanilids (IV) mit Peroxymonoschwefelsäure⁶⁾ zu m-Nitroso-acetanilid (V) und dessen Umsetzung mit Anilin gelang ebenfalls, hat aber keine praktische Bedeutung⁷⁾.

Von den Zwischenprodukten musste das m-Amino-azobenzol (VI) näher untersucht werden, da sein Schmelzpunkt in der Literatur sehr verschieden, zwischen 54° und 68°, angegeben ist. In der Tat ist die Reinigung nicht einfach. Für das Umkrystallisieren des niedrig schmelzenden Rohproduktes kommen nur reichliche Mengen des zur Zeit schwer erhältlichen Petroläthers in Frage; auch dann fällt die Substanz immer ölig aus und erstarrt erst nachträglich. Wir haben

¹⁾ Letzte Mitteilung, *Helv.* **28**, 445 (1945).

²⁾ *P. Ruggli* und *J. Rohner*, *Helv.* **25**, 1533 (1942); *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*, *Helv.* **21**, 711 (1938); *P. Ruggli* und *M. Stäubli*, *Helv.* **24**, 1080 (1941); *P. Ruggli* und *E. Iselin*, *Helv.* **27**, 1711 (1944); vgl. auch *P. Ruggli* und *K. Hölzle*, *Helv.* **26**, 814 (1943) sowie *P. Ruggli* und *G. Bartusch*, *Helv.* **27**, 1371 (1944).

³⁾ Derivate mit Hydroxyl-auxochrom sind bereits durch Kupplung von 2 Mol Diazoverbindung mit Phenol dargestellt worden. Vgl. *G. Heller*, *J. pr.* [2] **81**, 184 (1910); *L. Vignon*, *Bl.* [4] **3**, 1030 (1908); *W. R. Brode* und *L. E. Herdle*, *J. Org. Chem.* **6**, 713 (1941).

⁴⁾ *G.* **54**, 980, 981 (1942).

⁵⁾ Nach *Ch. Mills*, *Soc.* **67**, 927 (1885).

⁶⁾ Vgl. *Y. C. Cain*, *Soc.* **93**, 683 (1908). Ursprünglich stammt die Methode bekanntlich von *E. Bamberger*.

⁷⁾ Versuch von *A. Businger*.

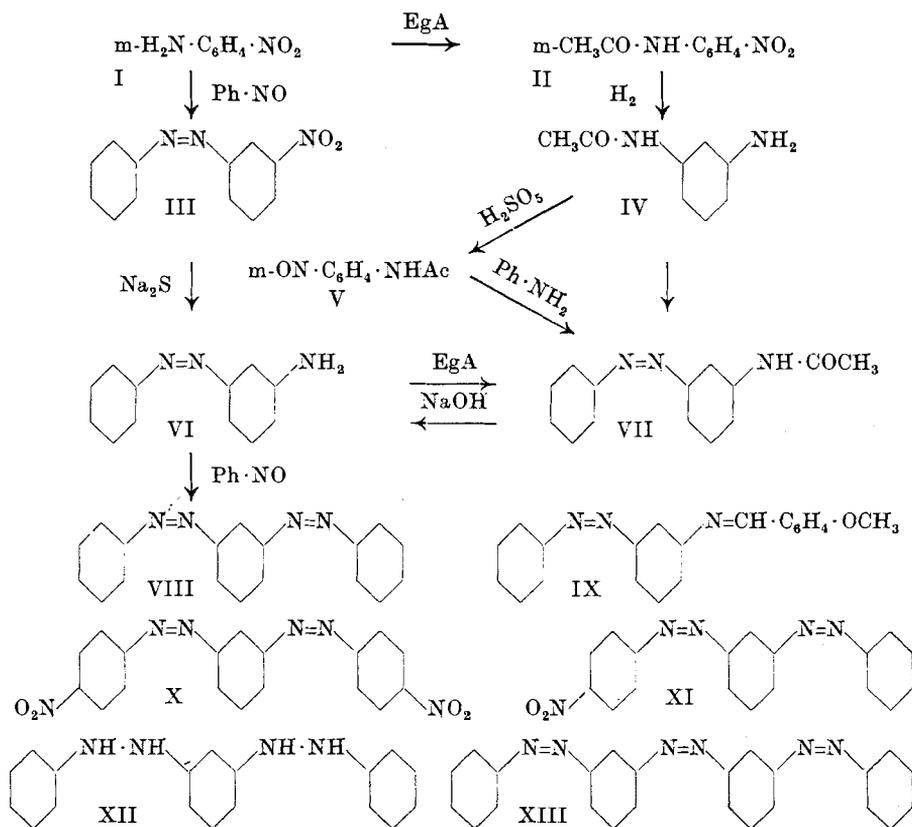
deshalb die Reinigung über das schön krystallisierte und aus Wasser gut umkrystallisierbare Sulfat vorgenommen. Wenn man dieses mit Bariumhydroxyd zerlegt, so kann man das freie m-Amino-azobenzol nunmehr aus warmem Petroläther direkt in schönen Kryställchen, und zwar unter Umständen in zwei Formen von verschiedenem Schmelzpunkt erhalten. Normalerweise erhält man grosse Drusen langer gelber bis orange gelber Nadeln, deren Smp. 68—69° dem höchsten bisher beobachteten Schmelzpunkt entspricht. Bisweilen findet man daneben auch lange kantige braunrote Spiesse, die den noch höheren, gleichfalls scharfen Smp. 90—91° haben. Letztere werden, wenn sie überhaupt auftreten, aus der Mutterlauge erhalten und geben beim Umkrystallisieren manchmal beide Formen, manchmal ausschliesslich die gelben Nadeln vom Smp. 68° zurück. Die Mischprobe gibt eine Schmelzpunktserniedrigung, doch führt die Acetylierung beider Formen zu demselben Acetylderivat (VII) vom Smp. 131°. Für eine Prüfung, ob die seltener erhaltenen braunroten Spiesse etwa eine cis-Form sein könnten, war ihre Menge noch nicht ausreichend. Alle weiteren Umsetzungen wurden daher mit der „normalen Form“ vom Smp. 68° ausgeführt.

Das Benzal- und Anisal-m-amino-azobenzol (IX), von denen namentlich letzteres schön in gelbbraunen Blättchen krystallisiert, sind wohl zur Charakterisierung, aber nicht zur Reinigung geeignet, da sie durch Säuren sehr schwer zerlegt werden. Die beschriebene Reinigung über das Sulfat ist also vorzuziehen.

Das reine m-Amino-azobenzol (VI) gibt mit Nitrosobenzol in 80-proz. Ausbeute die bräunlich-gelben Krystalle des noch unbekanntes m-Dis-azobenzols (VIII, Smp. 78°). Da dieses leicht zu reinigen ist, haben wir einen Teil der Präparate auch aus der Lösung des rohen m-Amino-azobenzols durch direkte Kondensation mit Nitrosobenzol dargestellt.

Die Nitrierung des m-Disazo-benzols mit Nitriersäure bei 25° ergibt das sehr schwerlösliche gelbrote bis rote p,p'-Dinitro-m-disazo-benzol (X); seine Struktur geht aus der hydrierenden Spaltung hervor, bei der 1,7 Mol p-Phenylendiamin und etwas m-Phenylendiamin gefunden wurden. Bei etwas milderer Nitrierung entsteht ein gelbes p-Mononitro-m-disazo-benzol (XI), das gleichfalls durch Hydrierung aufgeklärt wurde.

Die milde Hydrierung des m-Disazo-benzols (VIII) erfolgt am besten auf chemischem Wege mit Zinkstaub und Ammoniak in kalter Pyridinlösung. Wird die Lösung sofort nach eingetretener Entfärbung aufgearbeitet, so erhält man das m-Dis-hydrazo-benzol (XII) in farblosen Kryställchen vom Smp. 137—139°. Entsprechend seiner Formel verbraucht es bei der hydrierenden Aufspaltung zu Anilin und m-Phenylendiamin 2 Mol Wasserstoff.



Während andere von uns untersuchte Hydrazoverbindungen (auch o- und p-Dis-hydrazo-benzol) an der Luft recht empfindlich sind und sich rasch zum Disazkörper oxydieren, ist die m-Dis-hydrazo-verbindung (XII) aussergewöhnlich beständig. Die farblosen Krystalle beginnen sich erst nach einer Woche gelblich zu färben und der Schmelzpunkt sinkt nur sehr langsam. Eine raschere Oxydation erwarteten wir in Pyridinlösung an der Luft, doch tritt hierbei nur Zersetzung und Harzbildung ein. Wohl aber gelingt die Dehydrierung durch kurzes Kochen der methylalkoholischen Lösung mit Bleidioxyd.

Diese auffallende Beständigkeit von Hydrazo-verbindungen der m-Reihe (im Gegensatz zur o- und p-Reihe) haben wir auch in andern Fällen bereits beobachten können. So ist von den kürzlich in unserem Laboratorium dargestellten¹⁾ drei isomeren Amino-hydrazo-benzolen nur die m-Verbindung einige Tage an der Luft beständig, während o- und p-Amino-hydrazo-benzol nicht haltbar sind. Das m,m'-Diamino-hydrazo-benzol²⁾ ist sogar derartig beständig, dass man es

¹⁾ P. Ruggli und K. Hölzle, Helv. 26, 1191, 1192 (1943).

²⁾ P. Ruggli und M. Hinovker, Helv. 17, 407 (1934); dort frühere Literatur.

nur durch Kochen mit Bleidioxyd in Xylol zum Diamino-azokörper oxydieren kann. In mancher Hinsicht lässt sich die Beständigkeit von m-Amino-hydrazokörpern oder m-Dis-hydrazobenzol im Anschluss an eine von *R. Robinson*¹⁾ geäußerte Auffassung dadurch erklären, dass o- und p-Verbindungen unter Wasserstoffverschiebung in Chinonimine und Ammoniak bzw. Amine zerfallen können, was in der m-Reihe nicht möglich ist.

Eine Acetylierung des m-Dis-hydrazo-benzols (XII) gelingt jedoch nicht wegen Verharzung. Mit Essigsäure-anhydrid oder Acetylchlorid, ja sogar mit Keten wurden nur Schmierer erhalten, ebenfalls mit Eisessig. Die bei andern Dis-hydrazokörpern bei der Einwirkung von Säuren beobachtete Disproportionierung²⁾ wurde hier nicht beobachtet. Dies gab uns einen Hinweis darauf, dass hier in der m-Reihe vielleicht Benzidin- oder Semidin-Umlagerungen eintreten können. Trotz der weitgehenden Zersetzung durch Säure und der vorauszusehenden Empfindlichkeit des entstehenden Tetramins haben wir zahlreiche Umlagerungsversuche ausgeführt und aus dem rasch verharzenden Produkt ein Di-acetylderivat sowie ein Tri-benzoyl-derivat erhalten, deren Analyse auf ein Isomeres des m-Dis-hydrazo-benzols, also wohl auf eine Benzidin- oder Semidin-Umlagerung hinweist. Über die Struktur wird man erst nach Beschaffung von mehr Material Näheres sagen können, da die Ausbeute bescheiden ist.

Nachdem jetzt o-, m- und p-Disazo-benzol bekannt sind, seien einige ihrer Eigenschaften in Tabelle I zusammengestellt. Die Feststellung der Farbe soll durch die Untersuchung der Absorptionsspektren ergänzt werden.

Bei unseren Arbeiten über Disazokörper haben wir uns erneut die Frage vorgelegt, ob man die Synthese nicht vereinfachen könnte, indem man die Nitrosobenzol-Reaktion auf Diamine ausdehnt. Versuche mit den Phenyldiaminen sind fehlgeschlagen³⁾, was von *Mills* auf ihre starke Basizität zurückgeführt wurde. Da man auch die leichte Oxydierbarkeit dieser Diamine verantwortlich machen könnte, wurden einige Versuche mit einem o,p-substituierten Diamin, nämlich 4,6-Diamino-m-xylol und Nitrosobenzol ausgeführt, doch erfolgte auch unter milden Bedingungen vollständige Verharzung. Nur wenn beide Aminogruppen in verschiedenen Kernen stehen (Benzidin-Typus), ist die doppelseitige Reaktion in einer Stufe ausführbar⁴⁾. Ferner gelingt sie einseitig bei Mono-acetyl-diaminen.

¹⁾ *R. Robinson*, *J. Manchester Coll. Techn.* **7**, 105 (1913); zitiert nach *E. Knecht* und *F. P. Thompson*, *Soc.* **125**, 223 (1924) sowie *Fr. Weygand*, *B.* **73**, 1287 (1940). Dort ist allerdings speziell die Frage der reduzierenden Spaltung behandelt.

²⁾ *P. Ruggli* und *J. Rohner*, *Helv.* **25**, 1535 (1942); *P. Ruggli* und *K. Hölzle*, *Helv.* **26**, 816 ff. (1934); dort frühere Literatur. *P. Ruggli* und *E. Iselin*, *Helv.* **27**, 1713, 1714 (1944).

³⁾ *Ch. Mills*, *Soc.* **67**, 925 (1896).

⁴⁾ *E. Bamberger*, *B.* **29**, 103 (1896); *Büsdorf*, *Diss.* Basel 1896, S. 54; *P. Ruggli* und *K. Hölzle*, *Helv.* **26**, 815 (1943).

Tabelle I.

Substanz	Smp.	Farbe	Farbe der 4-proz. Lösung in Benzol, Pyridin oder Dioxan	Farbe in konz. H ₂ SO ₄	Lit.
o-Disazobenzol	106–108°	violettrot	rot ¹⁾	tief blutrot, beim Stehen nach schwach olivgrün verfärbt	Helv. 25 , 1533 (1942)
m-Disazobenzol	78–79°	braungelb	dunkel orange, etwas tiefer als Azobenzol	braungelb	diese Arbeit
p-Disazobenzol	167°	orange, ähnlich wie Azobenzol, aber mehr kupferglänzend	rot ²⁾	tiefrot	Helv. 21 , 720 (1938) und frühere Lit.
Azobenzol	68°	orange	orange	rein gelb	

Ein rascherer Aufstieg zu höheren Azo-Verbindungen erfolgt durch Behandlung von m-Amino-azobenzol mit Wasserstoffperoxyd. Der entstehende Disazo-azoxy-Körper leitet sich von m,m'-Tris-azobenzol (XIII) ab, da er durch Reduktion in dieses übergeführt werden konnte. Das Reduktionsprodukt erwies sich mit einem aus m,m'-Diamino-azobenzol und zwei Mol Nitrosobenzol früher in unserem Laboratorium erhaltenen Trisazobenzol als identisch.

Dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unseren verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

m-Nitro-azobenzol (III).

Die Darstellung erfolgt nach *G. Charrier* und *A. Beretta*³⁾, indem man 27,6 g m-Nitranilin in 240 cm³ Eisessig von 40° löst und nach Zusatz von 23,4 g Nitrosobenzol bis zur Lösung umschwenkt. Nach zweitägigem Stehen im Dunkeln lassen sich 31 g m-Nitro-azobenzol vom Smp. 94° (rein 96°) absaugen. Die Mutterlauge gibt nach Zusatz von 80 cm³ Wasser weitere 5 g vom Smp. 90°. Stärkeres Verdünnen gibt nur harzige Produkte. Nur die zweite Krystallisation wird aus der dreifachen Menge Alkohol umkrystallisiert.

¹⁾ Ähnlich wie p-Disazobenzol-Lösung.

²⁾ Ähnlich wie o-Disazobenzol. Eine 0,125-proz. benzolische Lösung von p-Disazobenzol gleicht einer 4-proz. Azobenzol-Lösung.

³⁾ G. **54**, 980 (1924).

m-Amino-azobenzol (VI).

Die Substanz wurde gleichfalls nach *Charrier* und *Beretta*¹⁾ durch Reduktion von 11 g m-Nitro-azobenzol (Smp. 94°) mit alkoholisch-wässrigem Natriumsulfid am Rückflusskühler dargestellt. Die Mischung haben wir nach dem Abklingen der spontanen Reaktion noch eine halbe Stunde auf lebhaft siedendem Wasserbad zum Kochen erhitzt und heiss mit 100 cm³ Wasser versetzt, worauf man nach Stehen über Nacht die schwefelhaltige Krystallmasse absaugte. Wegen Mangel an Ligroin haben wir sie mit 50 cm³ Alkohol ausgekocht und über Nacht stehen gelassen, worauf sich der Schwefel leicht absaugen liess. Am einfachsten fällt man nun in der Wärme mit 15 cm³ heissem Wasser, lässt 48 Stunden stehen und saugt den Krystallbrei ab. Lässt man ihn unter gelegentlichem Verreiben mehrere Tage an der Luft trocknen, so erhält man 6,5 g oder 69% d. Th. vom Smp. 66—67°.

Reinigung über das Sulfat. Zur Reinigung haben wir die Base nicht isoliert, sondern im Laufe der obigen Vorschrift nach Abfiltrieren des Schwefels und Nachspülen mit 10 cm³ Alkohol die gesamte alkoholische Lösung der Base (Volum 60 cm³) direkt mit 60 cm³ 50-proz. Schwefelsäure versetzt und den entstehenden Niederschlag von Sulfat durch Erwärmen auf dem Wasserbad wieder in Lösung gebracht. Beim Stehen über Nacht scheiden sich schöne braunrote Krystalle ab, die abgesaugt und getrocknet 10—11 g wiegen (60—67% d. Th.).

1 Liter 1-proz. Schwefelsäure wird auf 90° erwärmt und mit 10 cm³ Alkohol versetzt, worauf man 10 g fein gepulvertes m-Amino-azobenzol-sulfat unter Rühren hinzugibt. Nach erfolgter Lösung wird heiss von einer geringen Menge Harz abfiltriert. Beim Erkalten krystallisiert das reine Amino-azobenzol-sulfat in braungelben Nadelchen aus; Ausbeute nach Trocknen auf Ton 4,5—5 g vom Zersetzungspunkt 190—192°. (Die Mutterlauge gibt mit weitem Mengen Schwefelsäure keine Fällung, wohl aber mit Natronlauge gelbe Flocken, die aus ziemlich reinem m-Amino-azobenzol bestehen und aus Petroläther umkrystallisiert werden.)

Das Sulfat wird auch durch mehrmalige Behandlung mit Natronlauge nur schwer zerlegt; bei der Base erkennt man jede Sulfat-Beimischung an der Unvollständigkeit des Schmelzens. Man verfährt daher besser in folgender Weise. 6 g umkrystallisiertes Sulfat werden gepulvert, in einer Schale mit etwa 30 cm³ Wasser angeteigt und mit 3,6 g gepulvertem Bariumhydroxyd oder der entsprechenden Menge Lösung unter öfterem Verreiben eine Stunde auf 50° erwärmt. Man saugt den Niederschlag von Bariumsulfat und m-Amino-azobenzol ab und wäscht ihn mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Nach Trocknen auf Ton kocht man mit Petroläther aus und erhält grosse gelbe bis orange gelbe Nadelbüschel vom Smp. 69—70°.

Sehr rein ist auch das beim Umkrystallisieren des Sulfates aus der Mutterlauge mit Natronlauge gefällte Produkt; es hat nach einmaligem Umlösen den Smp. 68°²⁾. Bisweilen krystallisieren daneben lange kantige braunrote Spiesse vom Smp. 90—91°, die mechanisch abgetrennt wurden. Die Acetylierung aller reinen Präparate ergab ein m-Acetamino-azobenzol vom Smp. 131°³⁾.

Das Benzalderivat entsteht, wenn man 1 g m-Amino-azobenzol mit 0,7 g Benzaldehyd (1,2 Mol) im Ölbad eine Stunde auf 140—150° erhitzt. Nach Erkalten wird die Masse in einigen Stunden fest und durch Anreiben mit wenig Petroläther hell und spröde. Nach wiederholtem Umlösen aus wenig Alkohol gelborange gelborange vom Smp. 73—74°.

4,630 mg Subst. gaben 13,618 mg CO₂ und 2,214 mg H₂O

3,350 mg Subst. gaben 0,443 cm³ N₂ (24°, 742 mm)

C₁₉H₁₅N₃ Ber. C 80,00 H 5,26 N 14,74%

Gef. „ 80,22 „ 5,34 „ 14,84%

Schöner ist das Anisalderivat (IX), das man analog durch einstündiges Erhitzen von 1 g m-Amino-azobenzol mit 0,8 g Anisaldehyd auf 150—160° erhält. Die Substanz

¹⁾ G. 54, 981 (1924).

²⁾ *Charrier* und *Beretta*: 62°; *Hantzsch* und *Burawoy*: 67°, vgl. B. 63, 1762 (1930).

³⁾ *Ch. Mills*: 130—131°, Soc. 67, 927 (1885).

krystallisiert beim Erkalten sofort und wird aus 15 cm³ heissem Alkohol umgelöst. Gelbbraune Blättchen vom Smp. 112°.

3,944 mg Subst. gaben 11,030 mg CO₂ und 1,951 mg H₂O
 3,330 mg Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (24°, 744 mm)
 $C_{20}H_{17}ON_3$ Ber. C 76,19 H 5,40 N 13,33%
 Gef. „ 76,27 „ 5,53 „ 13,25%

m-Nitro-acetanilid (II).

Die Substanz wurde nach *A. Kaufmann*¹⁾ dargestellt, indem zu einer unter Rückfluss kochenden Lösung von 138 g m-Nitranilin in 500 cm³ Benzol langsam durch den Rückflusskühler 105 g Essigsäure-anhydrid zugetropft wurden. Die Reaktionswärme erhält das Benzol ohne weitere Wärmezufuhr im Sieden. Nach beendetem Zutropfen krystallisieren aus 180 g m-Nitro-acetanilid vom Smp. 150—151° (Lit. 152°). Das Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol ist für die weitere Verarbeitung unnötig.

m-Amino-acetanilid (Acetyl-m-phenylendiamin) (IV).

Diese Substanz wurde von *Wallach* und *Schulze*²⁾ durch Halbacetylierung von m-Phenylendiamin mit Eisessig erhalten. Nach *Ch. Mills*³⁾ wird m-Nitro-acetanilid mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure reduziert. Wir haben die Reaktion katalytisch durchgeführt, am glattesten unter Hochdruck, doch gelingt sie auch unter den gewöhnlichen Hydrierungsbedingungen.

140 g m-Nitro-acetanilid werden in 500 cm³ Essigester unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser aufgeschlämmt und nach Zugabe eines Löffels *Raney*-Nickel (etwa 8 g trocken) bei 100 Atm. Wasserstoffdruck geschüttelt. Manchmal kommt die Reaktion bei Zimmertemperatur von selbst in Gang, andernfalls erwärmt man auf etwa 50°, bis der Druck abzunehmen beginnt. Nach Abstellen der Heizung erwärmt sich die Masse meist von selbst, so dass nach einstündigem Schütteln der Druck konstant ist. Man schüttelt noch eine weitere Stunde und destilliert darauf von dem filtrierten Bombeninhalte 400 cm³ ab. Beim Erkalten bildet sich ein Krystallbrei, der nach Absaugen und Trocknen im Vakuumexsikkator 105 g m-Amino-acetanilid hinterlässt.

Das Rohprodukt zeigt den Smp. 80—81° (Lit. 86,5 oder 89°), ist also recht rein und wird direkt weiter verwendet. Das Umkrystallisieren durch Lösen in der gleichen Menge Aceton und Zusatz von Benzol gelingt nicht sehr gut.

m-Acetamino-azobenzol (VII).

Die Kondensation von m-Amino-acetanilid mit Nitrosobenzol wurde nach *Ch. Mills*⁴⁾ ausgeführt. Da wir aus 8 g Aminoverbindung und 6 g Nitrosobenzol statt 5 g nur 3 g einmal umkrystallisiertes Produkt erhielten, wurde die Darstellung ein wenig abgeändert, so dass sie wenigstens 3,7 g reines Produkt ergab. Da sich bei 5° immer Nitrosobenzol ausscheidet, wurde öfter geschüttelt und die Reaktionszeit auf 2½ Stunden verlängert. Nach Aufgiessen auf Eis wurde neutralisiert und die schwarze Fällung über Nacht stehen gelassen, worauf sie besser filtrierbar war. Der rohe Niederschlag wurde direkt aus 50 cm³ 35-proz. Essigsäure umkrystallisiert und ergab 3,7 g m-Acetamino-azobenzol vom Smp. 125—126° (*Mills*: 130—131°).

Das m-Acetamino-azobenzol wurde in unserm Laboratorium von *A. Businger* auch durch Kondensation von m-Nitroso-acetanilid mit Anilin erhalten. 0,6 g m-Nitroso-acetanilid⁵⁾ wurden mit 2 cm³ Anilin, 2 cm³ Alkohol und 1 cm³ Eisessig verrührt. Die Temperatur stieg von selbst auf 31°, worauf man zunächst im Wasserbad von 50° und dann eine Stunde im Bad von 70° erwärmte. Da bei 12-stündigem Stehen nichts krystallisierte, verdünnte man mit 100 cm³ Äther und schüttelte mit 5-proz. Salzsäure, 5-proz. Soda-lösung und Wasser aus. Beim Abdestillieren hinterblieb ein gelbrotes Öl, das sofort krystallisierte und bei 125—128° schmolz.

¹⁾ B. 42, 3482 (1909). ³⁾ Soc. 67, 927 (1885).

²⁾ B. 15, 3020 (1882). ⁴⁾ Soc. 67, 927 (1885).

⁵⁾ Y. C. Cain, Soc. 93, 683 (1908).

Die Verseifung zu m-Amino-azobenzol wurde von *Ch. Mills* mit konz. Natronlauge, von *A. Hantzsch* und *A. Burawoy*¹⁾ mit Natrium-äthylat ausgeführt. Wir kochten 2,5 g Substanz mit 2 cm³ Alkohol und 15 cm³ 45-proz. Natronlauge 2½ Stunden auf dem *Babo*-Trichter unter Rückfluss. Nach Erkalten wurde die Substanz über Glaswolle abfiltriert und gewaschen. Nach Umkrystallisieren erhielten wir 2,1 g gelbe Nadelchen vom Smp. 57°, übereinstimmend mit *Mills*. Der Unterschied gegenüber den oben erwähnten Schmelzpunkten (68° bzw. 90°) des durch Reduktion von m-Nitro-azobenzol erhaltenen Präparates ist noch aufzuklären.

m-Dis-azobenzol (VIII).

a) Aus reinem m-Amino-azobenzol 1,5 g reinstes Produkt (Smp. 68°) werden unter gelindem Erwärmen in 8 cm³ Alkohol gelöst und nach Erkalten mit einer gleichfalls erkalteten Lösung von 0,82 g Nitrosobenzol (1,02 Mol) in 5 cm³ Eisessig und 7 cm³ Alkohol versetzt. Sollte die Temperatur über 25° steigen, so kann man gelinde kühlen. Die Farbe wird fast sofort bräunlich und nach einer Stunde beginnt die Abscheidung von Krystallen, die am andern Tag abgesaugt und durch Verreiben mit eiskaltem Methanol gewaschen werden. Das Rohprodukt (1,55 g) schmilzt bei 72—74°. Aus der Mutterlauge erhält man beim Eindunsten noch weitere Anteile von gleichem oder etwas niedrigerem Schmelzpunkt, die ebenfalls mit Methanol gewaschen werden, Gesamtausbeute 80% d. Th. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten die 40-fache Menge heissen Methylalkohols, die 10-fache Menge Äthylalkohol oder die 8-fache Menge Eisessig von 60°. Braungelbe, in grösseren Drusen hellbraune Nadelbüschel vom Smp. 78—79°. Die heisse methanolische Lösung ist orange, ähnlich einer Bichromatlösung.

4,412 mg Subst. gaben 12,264 mg CO₂ und 1,998 mg H₂O

2,015 mg Subst. gaben 0,340 cm³ N₂ (19°, 745 mm)

C₁₈H₁₄N₄ Ber. C 75,52 H 4,89 N 19,58%
 Gef. „ 75,81 „ 5,07 „ 19,34%

Leicht löslich in kaltem Benzol und Dioxan, weniger in Methanol, Petroläther und Eisessig.

b) Aus roher m-Amino-azobenzollösung. Für grössere Ansätze ist es bequem, direkt die vom Schwefel abfiltrierte alkoholische Lösung (vgl. die Reduktion des Nitro-azobenzols mit Natriumsulfid) zu verwenden, natürlich ohne Fällung mit Wasser. 120 cm³ rohe alkoholische Lösung aus 2 Ansätzen von 11 g Nitro-azokörper werden mit 30 cm³ Eisessig versetzt. Nach Zugabe von 10,3 g Nitrosobenzol wird unter Umschwenken auf 35° erwärmt und die klare dunkelbraune Lösung 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die braunen Krystalle von m-Dis-azobenzol werden abgesaugt, Ausbeute 16,7 g vom Rohsmp. 64—70°. Aus der Alkohol-Eisessig-Mutterlauge sind weitere 2,5 g von niederem Schmelzpunkt erhältlich, so dass die gesamte Rohausbeute bis 70% beträgt, wobei zu bedenken ist, dass diese Ausbeute zwei Reaktionen (Reduktion und Kondensation) umfasst. Das Produkt wird wiederholt aus Äthylalkohol in Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert.

Sollte das rohe m-Dis-azobenzol schwarzbraun aussehen, so wird es zweckmässig vorgereinigt, indem man es in der dreifachen Menge Benzol kalt oder unter gelindem Anwärmen löst, ohne Filtration die gleiche Menge Petroläther zusetzt und eine Stunde stehen lässt. Hierdurch werden dunkle Schmierer gefällt. Die nun filtrierte Lösung ist wesentlich heller und wird zur Trockne eingedunstet oder abdestilliert, worauf der Rückstand aus Methanol, Äthylalkohol oder wenig Eisessig umkrystallisiert werden kann.

p, p'-Dinitro-m-disazo-benzol (X).

2 g m-Disazo-benzol werden portionsweise in eine Mischung von 5 cm³ rauchender Salpetersäure und 5 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen, wobei man durch Kühlung dafür sorgt, dass die Innentemperatur nicht über 25° steigt. Nach einigen Stunden Stehen bei

¹⁾ B. 63, 1762 (1930).

Zimmertemperatur beginnt die Krystallisation. Nach Stehen über Nacht saugt man den braunroten Krystallbrei durch ein Glasfilter ab, verreibt ihn mit 10 cm³ Methylalkohol und erhält bei erneutem Absaugen 2,4 g vom Smp. 150—160°. Offenbar ist die Substanz nicht ganz einheitlich, da der Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid und schliesslich aus der 40-fachen Menge Eisessig auf 213—215° steigt.

3,998 mg Subst. gaben 8,391 mg CO₂ und 1,293 mg H₂O
 1,820 mg Subst. gaben 0,354 cm³ N₂ (16°, 734 mm)
 $C_{18}H_{12}O_4N_8$ Ber. C 57,45 H 3,57 N 22,34%
 Gef. „ 57,24 „ 3,62 „ 22,18%

Die Substanz löst sich in heissem Essigsäure-anhydrid, Eisessig, hoch siedenden Estern und Nitrobenzol. Aus Essigsäure-anhydrid erhält man mikroskopische rotgelbe Nadelchen, durch Verdunsten einer Eisessiglösung schöne rote Platten.

Die Hydrierung von 0,5 g reiner Substanz erfolgte in alkoholischer Suspension mit Raney-Nickel bei Zimmertemperatur. In 3 Stunden wurden 312 cm³ Wasserstoff (18°, 742 mm) aufgenommen, während sich für 20 Wasserstoffatome 315 cm³ berechnen. Das Filtrat wurde bis auf 5 cm³ eingedampft und mit 15 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt. Über Nacht krystallisierten 0,29 g Diacetyl-p-phenylen-diamin (ber. 0,35 g), das nach Umlösen aus Eisessig bei 302° schmolz und durch die Mischprobe identifiziert wurde. Die Mutterlauge hinterliess einen Rückstand, der mit Wasser und Tierkohle gekocht und filtriert beim Eindampfen Diacetyl-m-phenylen-diamin vom Smp. 192° ergab.

p-Nitro-m-disazo-benzol (XI).

2 g m-Disazo-benzol werden in 5 cm³ einer Mischung von einem Teil rauchender Salpetersäure und 4 Teilen gewöhnlicher konz. Salpetersäure eingetragen, wobei sich an der Oberfläche ein schwarzbraunes Öl abscheidet, das nach 24 Stunden fest wird. Der zerdrückte Krystallkuchen wird auf einem Glasfilter abgepresst und gibt nach Verreiben mit 5 cm³ Methylalkohol 2,4 g eines gelben krystallinen Pulvers vom Smp. 110—115°, das nach Umkrystallisieren aus 10 cm³ Essigsäure-anhydrid und anschliessend aus Eisessig bei 153—155° schmilzt. Bei langsamem Erkalten erhält man mikroskopische orangefarbene Nadelbüschel, löslich in heissem Chloroform oder Benzol, schwerlöslich in Alkohol.

1,995 mg Subst. gaben 0,370 cm³ N₂ (17°, 738 mm)
 $C_{18}H_{13}O_2N_5$ Ber. N 21,15 Gef. N 21,20%

Die Hydrierung ergab eine Aufnahme von 14 Wasserstoffatomen, wobei p- und m-Phenylen-diamin in Form ihrer Diacetylderivate isoliert wurden.

m-Dis-hydrazo-benzol (XII).

2 g reines m-Disazo-benzol werden in 20 cm³ kaltem Pyridin gelöst und mit 6 cm³ konz. Ammoniak und 6 g Zinkstaub versetzt. Bei gutem Rühren mit dem Thermometer steigt die Temperatur in 10 Minuten auf etwa 26°, wobei das inzwischen ausgefallene Disazo-benzol wieder in Lösung geht und die Farbe sich aufhellt. Wenn die Selbsterwärmung abklingt, erwärmt man im Wasserbad noch 15 Minuten auf 35—40°, bis die Lösung farblos ist und filtriert rasch in eine Mischung von 120 g Eis und 30 cm³ gesättigter Kochsalzlösung. Der Zinkschlamm kann mit etwas Pyridin nachgewaschen werden. Das Dis-hydrazobenzol fällt zunächst als hellgelbes Öl aus, wird aber in 1—2 Stunden krystallin. Nach 5 Stunden wird abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden des Pyridingeruchs gewaschen. Die auf Ton abgepresste Substanz ergibt nach mehrstündigem Trocknen im Vakuumexsikkator 1,7 g Rohprodukt.

Zur Reinigung nimmt man es in 15 cm³ Chloroform auf, entfernt etwas Feuchtigkeit durch kurzes Erwärmen mit Natriumsulfat und versetzt nach Filtration die siedende Lösung auf dem Wasserbad mit 30 cm³ heissem Ligroin. Beim Erkalten krystallisieren 1,3—1,4 g durchsichtige Prismen von m-Dis-hydrazobenzol, die meist schwach gelblich

sind. Aus der 100-fachen Menge Ligroin erhält man die Substanz in farblosen wasserklaren kleinen Prismen vom Smp. 137—139°.

3,146 mg Subst. gaben 8,570 mg CO₂ und 1,789 mg H₂O
 2,250 mg Subst. gaben 0,373 cm³ N₂ (16°, 746 mm)
 C₁₈H₁₈N₄ Ber. C 74,44 H 6,25 N 19,31%
 Gef. „ 74,29 „ 6,36 „ 19,22%

Die Hydrierung von 0,4 g in 15 cm³ Alkohol (*Raney*-Nickel, Zimmertemperatur) verbrauchte 78 cm³ (20°, 739 mm); für die Aufnahme von 4 Atomen berechnen sich 70,2 cm³. Das durch vorsichtige Destillation von Alkohol befreite Filtrat ergab bei 15 Minuten langer Destillation mit Wasserdampf Anilin, das in Form von 0,30 g Anilinhydrochlorid (ber. 0,34 g) isoliert wurde. Aus der Mutterlauge wurden durch Eindampfen mit Salzsäure 0,20 g m-Phenylendiaminhydrochlorid (ber. 0,25 g) isoliert, das als Dibenzoylderivat vom Smp. 237—239° (Lit. 240°) identifiziert wurde.

Dehydrierung des m-Dis-hydrasobenzols. Bei trockenem Liegen an der Luft fiel der Smp. 137° nach zwei Wochen auf 133—135°, nach einer weiteren Woche auf 129—132°. Lange Zeit blieb er bei etwa 105—115° (sintern bei etwa 80°) und erreichte erst nach 7 Monaten den ungefähren Smp. 73—76° des m-Disazobenzols (VIII), mit dem die Substanz durch die Mischprobe identifiziert wurde. Ähnliche Versuche in Lösung gaben vorwiegend Harz.

Zur praktischen Dehydrierung wurden 0,2 g reines Dis-hydrasobenzol unter gelindem Erwärmen in 4 cm³ Methylalkohol gelöst und mit 0,3 g Bleidioxid eine halbe Minute gekocht. Aus dem Rückstand des Filtrats erhielt man nach Umkrystallisieren 0,15 g m-Disazobenzol.

Acetyl-derivat des Umlagerungsprodukts. 1 g m-Dis-hydrasobenzol, das einmal aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert war, wurde mit 4 cm³ 15-proz. Salzsäure versetzt, wobei die Temperatur in wenigen Sekunden auf 40° stieg; stärkere Erwärmung wurde durch Eiskühlung vermieden. Während 3 Minuten wurde die Substanz mit dem Thermometer verrieben, wobei sie sich dunkel färbte und teilweise löste. Darauf fiel die Temperatur und der gelöste Anteil schied sich als dunkelbraunes Krystallpulver wieder aus, worauf man die ganze Masse in eine Lösung von 3 g Natriumacetat (Trihydrat) in 30 cm³ Eiswasser goss. Die rotbraune Masse wurde rasch abfiltriert, wenige Sekunden auf Ton gepresst, wobei sie verharzte, und sofort mit 4 cm³ Essigsäureanhydrid verrieben. Unter geringer Selbsterwärmung zerfiel die Masse in ein dunkelbraunes Pulver. Nach einigen Stunden wurde abgesaugt, auf Ton gepresst und mit 2 cm³ Methylalkohol verrieben, wobei man 0,1 g gelbes Krystallpulver (etwa 8% d. Th.) vom Smp. 264—267° erhielt. Zur Analyse löste man die Substanz in der 50-fachen Menge kochendem Methylalkohol und liess möglichst langsam verdunsten, wobei man nach einer Woche prächtige rubinrote Rhomben vom Smp. 273° erhielt, die auf ein Diacetyl-derivat des Dis-hydrasobenzols oder richtiger eines isomeren Umlagerungsproduktes stimmen. Versetzt man die heisse Methylalkohol-Lösung bis zur Trübung mit heissem Wasser, so erhält man beim Erkalten gelbe verfilzte mikroskopische Nadelchen vom gleichen Schmelzpunkt. Zur Analyse diente die rote Form.

3,607 mg Subst. gaben 9,336 mg CO₂ und 1,930 mg H₂O
 2,750 mg Subst. gaben 0,355 cm³ N₂ (15°, 739 mm)
 C₂₂H₂₂O₂N₄ Ber. C 70,59 H 5,88 N 14,97%
 Gef. „ 70,59 „ 5,99 „ 14,88%

Die Substanz ist schwerlöslich in den meisten Lösungsmitteln, auch in Chloroform und Benzol, leichter in Eisessig, Alkohol, Methylalkohol und Amylalkohol. Nur die oben geschilderte Methode gibt brauchbare Krystalle. Ein Versuch zur Einführung weiterer Acetylgruppen durch 15 Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid ergab die Substanz unverändert zurück.

Benzoyl-derivat des Umlagerungsproduktes. 1 g reines m-Dis-hydrasobenzol wurde fein gepulvert in 5 cm³ auf 3° abgekühlte 12,5-proz. Salzsäure eingetragen. Unter Rühren mit dem Thermometer liess man die Temperatur langsam auf 25° steigen

und kühlte, falls sie höher stieg. Das Pulver nahm hierauf eine matte goldgelbe Farbe an. Als nach einer halben Stunde die Temperatur nicht mehr von selbst stieg, erwärmte man kurz auf 30°, liess 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und setzte darauf unter Kühlung und Rühren 3 cm³ Benzoylchlorid zu. Die Masse wurde in einer Reibschale zuerst tropfenweise, dann in grösseren Portionen mit 15-proz. Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion versetzt. Die entstehende Schmiere wurde bei anhaltendem Verreiben etwas fester. Nun wurde die Lauge abgegossen und durch neue ersetzt, zu der man Alkohol zugegeben hatte. Nach gutem Rühren und Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt, eine Stunde lang mit 30 cm³ Alkohol ausgekocht und das hellgelbe Pulver abgesaugt. Ausbeute 0,8 g vom Smp. 260—270°; durch Umlösen aus der 50-fachen Menge Oxalester erhielt man 0,6 g mikroskopische gelbe Nadelchen vom Smp. 275—280°, die auf ein Tribenzoyl-derivat stimmen.

3,740 mg Subst. gaben 10,644 mg CO₂ und 1,677 mg H₂O
 3,532 mg Subst. gaben 0,290 cm³ N₂ (16°, 753 mm)
 C₃₉H₃₀O₃N₄ Ber. C 77,74 H 4,98 N 9,30%
 Gef. ,, 77,62 ,, 5,02 ,, 9,61%

m-Amino-azobenzol und Wasserstoffperoxyd; Derivat des m, m'-Tris-azobenzols.

2,5 g m-Amino-azobenzol (VI) wurden in 15 cm³ Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und nach Erkalten auf einmal mit 1,7 g 30-proz. Perhydrol versetzt. Man rührte bei Zimmertemperatur zwei Stunden und liess über Nacht stehen. Die teilweise harzige Krystallmasse wurde abgesaugt; nach Abpressen auf Ton 0,7 g. Nach zweimaligem Umlösen aus je 2 cm³ heissem Benzol erhielt man 0,18 g braungelbe spiessige Krystalle vom Smp. 134—137°, die auf einen Disazo-azoxykörper stimmen.

3,412 mg Subst. gaben 8,915 mg CO₂ und 1,497 mg H₂O
 2,055 mg Subst. gaben 0,370 cm³ N₂ (19°, 754 mm)
 C₂₄H₁₈ON₆ Ber. C 70,94 H 4,43 N 20,69%
 Gef. ,, 71,26 ,, 4,91 ,, 20,88%

Reduktion zu m, m'-Trisazo-benzol (XIII). 0,2 g wurden in 4 cm³ Pyridin und 1 cm³ Eisessig gelöst und mit 1 g Zinkstaub versetzt. Die Temperatur stieg in wenigen Minuten auf 60°; als sie fiel, wurde noch eine Minute zum schwachen Sieden erhitzt und die etwas heller gewordene Lösung heiss filtriert. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurde der orangebraune Rückstand aus 40 cm³ Alkohol umkrystallisiert, wodurch 0,15 g braungelbes Krystallpulver vom Smp. 164—165° erhalten wurden, die mit einem Präparat von *P. Ruggli* und *M. Hinovker*¹⁾ vom Smp. 165° keine Schmelzpunktserniedrigung gaben und auch in der Farbe übereinstimmten. Das neue Produkt wurde analysiert.

4,281 mg Subst. gaben 11,550 mg CO₂ und 1,879 mg H₂O
 2,175 mg Subst. gaben 0,406 cm³ N₂ (15°, 736 mm)
 C₂₄H₁₈N₆ Ber. C 73,85 H 4,62 N 21,54%
 Gef. ,, 73,58 ,, 4,91 ,, 21,39%

Auch die Synthese nach *Ruggli-Hinovker* wurde etwas abgeändert wiederholt, wobei man von 1 g m, m'-Diamino-azobenzol ausging. Die Temperatur bei der Kondensation mit Nitrosobenzol wurde auf 50—60° ermässigt, wofür die Zeit auf eine Stunde verlängert wurde. So erhielten wir eine bessere Rohausbeute, nämlich 1,7 g. Die Substanz wurde wegen ihrer Empfindlichkeit nicht aus Eisessig, sondern aus 350 cm³ Alkohol umkrystallisiert und ergab 1,35 g gelbbraunes Krystallpulver vom Smp. 165°.

3,377 mg Subst. gaben 9,173 mg CO₂ und 1,413 mg H₂O
 1,780 mg Subst. gaben 0,337 cm³ N₂ (15°, 736 mm)
 C₂₄H₁₈N₆ Ber. C 73,85 H 4,62 N 21,54%
 Gef. ,, 74,08 ,, 4,68 ,, 21,73%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

¹⁾ Helv. 17, 981, 982, 991, 992 (1934).