

Ueber die Einwirkung von Diazokörpern auf Phenol.

Von

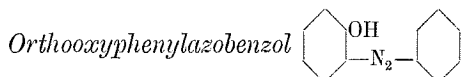
Eugen Bamberger.

Unter eigentümlichen Umständen, über welche ich später Bericht erstatten werde, lässt sich Nitrosobenzol in eine in prächtigen orangeroten Nadeln krystallisierende Substanz von der Formel $C_{12}H_{10}N_2O$ verwandeln, deren genauere Untersuchung ergab, dass sie das bisher unbekannte Orthooxyazobenzol darstellt. Von der Vermutung ausgehend, dass sich die nämliche Substanz wohl auch bei der Kombination des Diazobenzols mit Phenol neben dem — wie man weiss — in reichlichster Menge entstehenden Paraoxyazobenzol bilde, habe ich diese altbekannte Kupplungsreaktion¹⁾ daraufhin untersucht und meine Vermutung bestätigt gefunden. Dass der Orthooxyazofarbstoff von früheren Experimentatoren übersehen wurde, ist wohl lediglich dem Umstand zuzuschreiben, dass seine Menge gegenüber der des Isomeren vollständig in den Hintergrund tritt; man erhält nicht mehr als etwa ein Prozent des in die Reaktion eingeführten Anilins.

Dass die von mir aus Diazobenzol und Phenol erhaltene Substanz von der Formel $C_{12}H_{10}N_2O$ nichts anderes als Orthooxyazobenzol ist, liess sich durch reduktive Zerlegung in Orthoamidophenol und Anilin unschwer beweisen. Die Stichprobe auf die Richtigkeit der Konstitutionsformel bildete die Synthese des nämlichen Körpers aus Nitrosobenzol und Orthoanisidin. Beide vereinigen sich zum Methyl ester des Orthooxyazobenzols, welcher bei der Verseifung mit Aluminiumchlorid in dieses selbst übergeht. Dasselbe erwies sich mit dem aus Diazobenzol erhaltenen Präparat identisch.

¹⁾ Vgl. Kekulé und Hidegh Berl. Ber. III, 234.

Ich überzeugte mich ferner, dass auch bei der Wechselwirkung zwischen p. Diazotoluol und Phenol neben dem Hauptprodukt, dem p. Tolyazo-p-oxyphenyl, geringe Mengen der isomeren Orthoverbindung entstehen.



Eine aus 50 gr Anilin hergestellte Diazoniumlösung fügte man der äquivalenten Menge einer Phenolatlösung hinzu, welche soviel Aetznatron enthielt, dass dieses nach dem Vermischen der Ingredienzien noch vorwaltete. Beim Ansäuern der (nicht erst filtrierten) Flüssigkeit schied sich das Gemisch der beiden Farbstoffe als voluminöser Krystallbrei ab, welcher gründlich mit Wasser gewaschen und darauf so lange einem Dampfstrom ausgesetzt wurde, bis das abtropfende Kondensat völlig klar blieb. Unter diesen Umständen verbleibt der Parafarbstoff fast vollständig im Rückstand, während die gesamte Menge der Orthoverbindung überdestilliert. Der erstere verflüchtigt sich so langsam¹⁾ mit Wasserdampf, dass der winzige, mitfortgeführte Anteil das Kondenswasser zwar gelb färbt, in demselben aber nahezu ganz gelöst bleibt; der erheblich flüchtigere Orthofarbstoff²⁾ dagegen scheidet sich im Destillat in hell orangeroten Krystallflocken ab, welche nur abfiltriert und ausgewaschen zu werden brauchen, um beinahe rein zu sein.

Zur vollständigen Reinigung benütze man das verschiedene Verhalten der Isomeren gegen alkoholisches Kupferacetat: der Orthokörper scheidet sich nach einigem Stehen in Form eines tabaksbraunen, in kaltem Alkohol fast unlöslichen Salzes ab, während der Parakörper unter gleichen Umständen in Lösung bleibt. Die aus dem Dampfdestillat abfiltrierten und mit Wasser gewaschenen Flocken (vom Schmelzpunkt 75°) wurden daher in eine heisse alkoholische Kupferacetatlösung eingetragen; nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war das Orthooxyazobenzol so gut wie quantitativ und in ganz reinem Zustand als Kupfersalz

¹⁾ Mit 400 cm³ Wasser etwa 0,03 gr.

²⁾ Ich überzeugte mich bei dieser Gelegenheit, dass auch das (längst bekannte) Phenylazo-p-kresol mässig leicht mit Dampf flüchtig ist.

auskrystallisiert¹⁾. Im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure und Aether durchgeschüttelt, verwandelte es sich in die freie Farbsäure, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in analysenreinem Zustand zurückblieb.

Orthooxyazobenzol krystallisiert aus Aether (oder Alkohol, Ligroin .) bei langsamer Ausscheidung in zollangen, orangeroten, metallisch blau schimmernden, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 82,5—83°, welche in sämtlichen organischen Solventien — Petroläther nicht ausgenommen — leicht, sehr spärlich dagegen in Wasser, besonders kaltem, löslich sind. Immerhin lassen sie sich aus viel siedendem Wasser umkrystallisieren. Sie sind mit Dampf mässig leicht flüchtig und erteilen demselben einen deutlichen Azobenzolgeruch. In hinreichender Menge verwendet, lässt sich der Farbstoff gut aus kochendem Alkohol oder auch aus Petroläther umkrystallisieren; aus beiden kommt er beim Abkühlen in reichlicher Menge heraus. Verdünnte Aetzlaugen nehmen ihn leicht mit orangeroter Farbe auf.

0,1185 gr gaben 16,15 cm³ N (725 mm, 24°)

C₁₂ H₁₀ N₂ O N: Ber. = 14,14

N: Gef. = 14,52

Die

Reduktion des Farbstoffs zu O-Amidophenol und Anilin

ist beweisend für seine chemische Natur.

0,6 gr wurden unter Rückflusskühlung eine halbe Stunde mit 20 cm³ siedendem Wasser, dem 0,6 cm³ einer zehnpromzentigen Salmiaklösung zugesetzt waren, und 1,5 gr Zinkstaub in Berührung gelassen. Die entfärbte Flüssigkeit lieferte einen Aetherextrakt, welcher an verdünnte Natronlauge 0,3 gr Orthoamidophenol abgab; dasselbe — durch Karbonisieren, Ausäthern etc. isoliert — blieb nach dem Verdunsten des Aethers direkt in reinem Zustand²⁾ mit

¹⁾ Die geringen Mengen Parafarbstoff, welchen dem Orthokörper vom Schmelzpunkt 75° anhafteten, bleiben ganz in der alkoholischen Mutterlauge. Der mit Salzsäure zerlegte Trockenrückstand liefert das Paraoxyazobenzol; einmal aus siedendem Ligroin unkrystallisiert, ist es analysenrein.

²⁾ Es war nur ganz schwach gefärbt; einmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Toluol (Tierkohle) genügte, um die geringe Färbung zu beseitigen.

dem konstanten Schmelzpunkt 173—173,5° zurück. Es wurde mit einem Sammlungspräparat verglichen und in jeder Beziehung identisch befunden.

In der Aetherlösung befanden sich 0,25 gr Anilin, fast rückstandslos mit Dampf flüchtig und an sämtlichen Reaktionen leicht identifizierbar.

Das

Kupfersalz des Orthooxyazobenzols

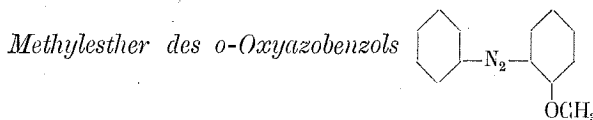
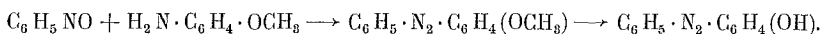
krystallisiert aus einer Lösung des Farbstoffs in alkoholischem Kupferacetat nach einigem Stehen aus. Es löst sich in kochendem Alkohol ziemlich schwierig auf und scheidet sich beim Abkühlen fast vollständig in rötlich tabaksbraunen, seideglänzenden, schwach grünlich schimmernden Nadeln ab, welche bei 225—226° unter Zersetzung schmelzen.

0,1642 gr gaben 0,0267 gr Cu O, entsprechend 0,0214 gr Cu
(C₁₂ H₉ N₂ O)₂ Cu. Cu: Ber. = 13,87 Proz. Gef. = 13,03 Proz.

Das etwas mangelhafte Analysenresultat ist auf die geringe Substanzmenge zurückzuführen. Eine mit mehr Material ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

0,5211 gr lieferten 0,0877 gr Cu O
Cu = 13,43 Proz. (ber. 13,87).

Synthese des Orthooxyazobenzols aus Nitrosobenzol und Orthoanisidin¹⁾.



Eine Lösung von 5 gr Nitrosobenzol in 20 cm³ Eisessig wurde unter Wasserkühlung mit 5,6 gr Orthoanisidin versetzt — die grüne Farbe schlägt durch diesen Zusatz sofort in dunkles Braunrot um

¹⁾ Vgl. die Dissertation von Büsdorf „Ueber Nitrosobenzol“, Köln 1896, p. 54.

Die Kombination von Nitrosobenzol mit Orthoamidophenol führt nach Auwers und Röhrig nicht zum Orthooxyazobenzol, sondern zu Triphendioxazin. (Berl. Ber. 30, 990.)

— und dann 40 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die inzwischen blaugrün gewordene Flüssigkeit enthielt nach dieser Zeit kein Nitrosobenzol mehr. Durch Hinzufügen genügender Mengen Wasser liess sich das Kondensationsprodukt — reichlich mit Harz und violetten Farbstoffen durchsetzt — als dickes, dunkelrot gefärbtes Oel zur Abscheidung bringen.

Zur Reinigung wurde es mit Wasserdampf destilliert, welcher es als orangerotes, zähflüssiges, azobenzolähnlich riechendes Oel mit sich führt. Infolge reichlicher Harz- und Farbstoffbildung beträgt die Menge desselben nicht mehr als 4,5 gr. Da dasselbe weder bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure noch bei starkem Abkühlen in einem Kältebad Neigung zum Erstarren zeigte, wurde es im luftverdünnten Raum destilliert. Unter einem Druck von 14 mm ging es zur Hauptsache bei 195—197° über, nachdem geringe Mengen eines zwischen 190 und 195° siedenden Vorlaufs vorausgegangen waren. Nach etwa zwei Wochen langem Stehen im Eisschrank war der grösste Teil des Destillats zu prachtvoll glänzenden, dicken Säulen von orangeroter Farbe erstarrt. Sie wurden auf Thon abgepresst und aus warmem Petroläther, zum Schluss noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Orthomethoxyazobenzol krystallisiert in gruppenförmig angeordneten, orangeroten, kompakten Nadeln vom Schmelzpunkt 40—41°, löst sich in sämtlichen organischen Solventien — auch in Petroläther — schon in der Kälte sehr leicht auf, ist langsam mit Dampf flüchtig und erteilt demselben einen azobenzolartigen Geruch.

0,1292 gr — 15,8 cm³ N (19°, 727 mm)

C₁₃H₁₂N₂O N. Ber. = 13,21 Proz.

Gef. = 13,39 Proz.

Die

Verseifung des Methyläthers zum Orthomethoxyazobenzol

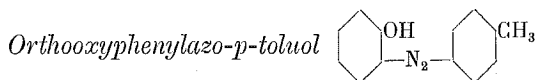
erfolgt leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn eine Mischung des ersteren mit dem gleichen Gewicht frisch bereiteten Aluminiumchlorids innig vermischt wird. Die sich sogleich durch Selbsterwärmung ankündigende Reaktion wurde durch viertelstündiges Erwärmen auf 60—65° zu Ende geführt. Aether entzog dem mit Sodalösung verriebenen Reaktionsprodukt das Ortho-

oxyazobenzol. Die klare (nötigenfalls zu filtrierende) Lösung des Aetherrückstandes in normaler Natronlauge scheidet den Farbstoff auf Säurezusatz in krystallinischen, bei 80° schmelzenden Flocken ab. Durch das oben beschriebene Kupfersalz gereinigt, erscheint er in orangeroten, seideglänzenden Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 82,5—83°, welche sich mit dem aus Diazobenzol und Phenol hergestellten Präparat in jeder Beziehung identisch erwiesen.

0,1058 gr — 13,8 cm³ N (17°, 720 mm)

C₁₂ H₁₀ N₂ O N. Ber. = 14,14 Proz.

Gef. = 14,29 Proz.



entsteht in winziger Menge neben der isomeren Paraverbindung bei der Kombination des p. Diazotoluols mit Phenol. Die Trennung erfolgt nach den beim niederen Homologen gemachten Angaben (s. oben). Auch hier ist es zweckmässig, den aus dem Dampfkondensat abfiltrierten Orthofarbstoff mittels alkoholischer Kupferacetatlösung zunächst in das in kaltem Alkohol kaum lösliche Kupfersalz zu verwandeln und aus diesem mittels Salzsäure und Aether zu regenerieren. Die äusseren Erscheinungen entsprechen der Schilderung des vorigen Abschnitts so genau, dass eine besondere Beschreibung überflüssig ist¹⁾.

Orthooxyphenylazo-p-toluol krystallisiert aus siedendem Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, bei langsamer Abkühlung in dünnen, intensiv atlasglänzenden, unregelmässig begrenzten Tafeln von goldgelber Farbe, bei schnellerer Ausscheidung in bronze-glänzenden, musivgoldähnlichen Blättchen. Es ist in den organischen Solventien leicht, wenig in Wasser löslich und schmilzt bei 100 bis 100,5°. Verdünnte Aetzlaugen nehmen es mit orangeroter Farbe auf.

¹⁾ Die geringen Mengen Paraoxyphenylazo-p-toluol, welche dem aus dem Dampfkondensat abfiltrierten Orthofarbstoff anhaften, bleiben bei der Behandlung mit alkoholischem Kupferacetat vollständig im Filtrat. Wenn man den Trockenrückstand des letzteren mit Salzsäure zerlegt, so erhält man den Parakörper, welcher nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin analysenrein ist.

Es ist mit Dampf (langsam) flüchtig und erteilt demselben den Geruch des Phenylazo-p-Tolyls.

Das Kupfersalz — in siedendem Alkohol schwierig, in kaltem äusserst wenig löslich — bildet tabaksbraune, seideglänzende Nadelchen mit grünen, metallischem Oberflächenschimmer.

Mit Zinkstaub und siedendem Wasser bei Gegenwart von Salmiak reduziert, zerfällt der Farbstoff in Orthoamidophenol und Paratoluidin. Beide wurden in reinem Zustand isoliert und durch den Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften identifiziert.

Zürich. Analyt-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnikums.
