Eine neue Synthese des o-Oxyazobenzols;

von

N. N. Woroshtzow.

Orthooxyazobenzol wurde zuerst von E. Bamberger¹⁾ in geringen Mengen neben anderen Produkten bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Nitrosobenzol erhalten. Derselbe Forscher hat auch die Bildung dieser Verbindung (ca. 1⁰/₀) neben Para-oxy-azobenzol beim Kuppeln von Benzoldiazoniumchlorid mit Phenol festgestellt und hat eine synthetische Methode zu deren Gewinnung, bestehend in der Kondensation von Nitrosobenzol mit o-Anisidin in Eisessig²⁾, in Vorschlag gebracht.

Das Verfahren liefert das o-Methoxyazobenzol in Ausbeuten, die erheblich niedriger als die theoretischen sind. Aus 10,6 g des Reaktionsgemisches erhält man 4,5 g an rohem Äther, den man noch zu fraktionieren und zu entmethylieren hat, wodurch sich die Ausbeute an reinem Orthooxyazobenzol noch mehr reduziert.

Es schien von Interesse, das o-Oxyazobenzol in üblicher Weise zu gewinnen, indem man ein Benzoldiazoniumsalz mit einem para-substituierten Phenol kombinierte, um die Azogruppe in Ortho-Stellung zum Hydroxyl einzuführen, und dann die zum Hydroxyl para-ständige Gruppe durch Wasserstoff ersetzte. Wie bekannt, sind p-Nitrophenol³⁾ wie auch p-Aminophenol,⁴⁾ welche für diesen Zweck am geeignetesten zu sein scheinen — kuppelungsunfähig. Nimmt man aber der Amidogruppe im p-Aminophenol ihre Reaktionsfähigkeit durch Acetylierung, so erhält man ein Produkt, das als Azokomponente leicht und quantitativ reagiert.⁵⁾ Auf diesem Wege wurde das meta-Acetamino-o-oxyazobenzol dargestellt. Letzteres spaltet die Elemente der Essigsäure beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure ab und geht in das m-Amino-o-oxyazobenzolchlor-

¹⁾ Ber. 33, 1933 fig. (1900). ²⁾ Dasselbst S. 3183.

³⁾ Vergl. Altschul, Chem. Ztg. 1898, S. 115.

⁴⁾ Lefèvre, Traité des mat. color. I, S. 108.

⁵⁾ Vergl. Friedländer VII, S. 417.

hydrat über. Ähnlich dem Aminoazobenzol zersetzt sich das m-Amino-o-oxyazobenzol bei längerem Erhitzen mit Salzsäure, indem es in einfachere farblose Körper übergeht. Die freie Base läßt sich durch Einengen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak erhalten. Beim Diazotieren der Base nach der Methode von Hantzsch und Jochens¹⁾ mit Amylnitrit in Eisessiglösung entsteht ein Diazoniumsalz, das beim Erhitzen mit Alkohol Stickstoff abspaltet und das o-Oxyazobenzol liefert. Die Ausbeuten an destilliertem Produkt sind ziemlich befriedigend und betragen mehr als 50% der Theorie, auf das Chlorhydrat berechnet. Das Verfahren kann also neben dem Bambergerschen empfohlen werden.

Die Umwandlung gibt folgendes Schema wieder:

Para-Acetaminophenol (I).

44 g p-Aminophenolchlorhydrat und 25 g wasserfreies Natriumacetat werden zusammen fein zerrieben. Zum Gemische setzt man 45 g Eisessig und 36 g Essigsäureanhydrid hinzu.

Das Ganze wird auf dem Ölbad unter häufigem Schütteln während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 135° – 140° erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man die Säure vom Niederschlag ab, der aus Wasser in farblosen Prismen

¹⁾ Ber. **34**, 3442 (1901).

(Smp. 165°) krystallisiert und demnach reines Monoacetyl-p-aminophenol ist. Zu dem essigsauren Filtrat fügt man Sodapulver hinzu, wodurch noch eine erhebliche Menge des Acetylproduktes gewonnen wird. Die gesamte Ausbeute an umkrystallisierter Substanz beträgt 33,5 g.

Meta-Acetamino-o-Oxyazobenzol (II).

12 g p-Acetaminophenol werden warm in 130 ccm 15 prozent. Soda-lösung und 140 ccm Wasser aufgelöst.

Nach dem Erkalten gießt man zu der schwach grün gefärbten Lösung eine eiskühlte Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (aus 7,5 g Anilin), die einen möglichst geringen Überschuß von Salzsäure enthält. Es geht eine ruhige Kuppelung von statten unter Bildung eines gelben Azofarbstoffes. Derselbe krystallisiert aus Eisessig in kleinen strohgelben Nadeln. Die Ausbeute an krystallisiertem Produkt beträgt 17,5 g.

Die Substanz ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heißem schwer löslich; mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. In Alkohol und Eisessig ist sie in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwieriger löslich; in Benzol und Äther ist sie schwer löslich. In Soda und Natronlauge löst sich der Farbstoff mit orangeroter Farbe auf. Er schmilzt bei 226°.

0,1619 g lieferten 23,1 ccm Stickstoff bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_2$:

N

16,47

Gefunden:

16,31 %.

Meta-Amino-o-Oxyazobenzolchlorhydrat (III).

10 g des Acetylderivats werden mit 70 ccm Alkohol zu einem Teig von breiiger Konsistenz verrührt. Hierauf setzt man 70 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zu und erhitzt das Ganze in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase bis zur vollständigen Lösung.

Alsdann kocht man noch ca. 20 Minuten lang. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit sind dann Krystalle des Chlorhydrates des m-Amino-o-oxyazobenzols wahrnehmbar und die Farbe der Lösung ist von rot in gelb umgeschlagen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse von goldgelben Krystallen, die in Alkohol löslich sind. Das daraus umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 204°—205°. Die Ausbeute beträgt 8 g. Aus der Mutterlauge fällt beim Verdünnen unverseiftes Acetylderivat aus, das mit einer weiteren Portion auf Amino-oxyazobenzol verarbeitet werden kann.

Es ist zweckmäßig, nicht die ganze Menge der Acetylverbindung zu verseifen, um eine Zerstörung des gebildeten Amino-oxyazobenzols zu verhindern.

Zur Gewinnung der freien Aminoverbindung wurde das Chlorhydrat im Alkohol gelöst, die Lösung mit einem geringen Überschuß von Ammoniak versetzt und eingeeengt, wobei sich dunkelrote Krystalle der freien Base ausschieden. Diese stellten aber noch nicht die reine Verbindung

dar, wie die zu niedrig gefundenen Analysenwerte ergaben. Scheinbar haftet ihnen noch etwas der Acetylverbindung an. Vorteilhafter ist es, die Acetylverbindung durch Alkali zu verseifen.

Tatsächlich genügt dafür ein 2–3 stündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge, bis die Lösungsfarbe intensiv violettrot wird und in den roten Tupfen auf Filtrierpapier die gelben Ränder verschwinden. Auf Zusatz verdünnter Säure scheidet sich die Aminoazobase in gut ausgebildeten mikroskopischen Krystallen aus, die zur vollständigen Reinigung nur einmal umkrystallisiert zu werden brauchen. Sie zeigt dann den Smp. 134° – 135° .

Die Substanz ist in Alkohol und anderen organischen Solventien leicht löslich, in heißem Wasser kaum löslich; in verdünnter Salzsäure löst sie sich etwas leichter auf. Ihre alkalischen und sodaalkalischen Lösungen sind von violetter Farbe. Sie färbt Seide (in essigsaurem Bade) rötlich braun, was in Rücksicht auf ihre einfache Zusammensetzung nicht selbstverständlich erscheint.

0,1352 g Base lieferten 23,5 ccm Stickstoff bei 19° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
N	19,72	19,88 %.

Ortho-Oxyazobenzol (IV).

Der Mischung von 8 g m-Amino-o-oxyazobenzolchlorhydrat und 30 ccm Eisessig wurden unter Kühlen und stetem Rühren 4 g Amylnitrit allmählich hinzugefügt.

Auf Zugabe von 100–150 ccm Äther setzte sich das Diazoniumsalz (IV), als gelbbräunliches Pulver nieder, das mit Äther gewaschen wurde. Die trockne Verbindung reizt stark die Schleimhäute und scheint an der Luft ziemlich beständig zu sein. Sie löst sich in kaltem Alkohol ohne Zersetzung auf. Beim Kochen der alkoholischen Lösung tritt unter Stickstoffentwicklung lebhaftere Reaktion ein. Der ca. 15 ccm betragenden Lösung wurde etwas gepulvertes Kupferoxydul¹⁾ zugesetzt und dieselbe am Rückflußkühler 4 Stunden lang gekocht; hierauf wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Man erhielt 3,2 g Destillat, dessen reinste Fraktion ohne weiteres bei 82° , der größte Teil aber bei 75° schmolz. Der Kolbenrückstand enthielt noch etwas destillationsfähige Substanz, die aber bei der geringeren Konzentration mit Dampf nur schwer übergeht.

Zur weiteren Identifizierung des Produktes mit o-Oxyazobenzol wurde sein von Bamberger beschriebenes Kupfersalz durch Umsetzen mit Kupferacetat in alkoholischer Lösung dargestellt. Die braunen Nadelchen des Salzes schmolzen Bambergers Angaben entsprechend bei 225° – 226° .

¹⁾ Vergl. Fr. Ullmann u. Gadiant Engi, Ber. 37, 2372 (1903).