Ueber Azophenole; von *P. Weselsky* und *R. Benedikt*.

(Hierzu Tafel I, Figur 4.)

(Vorgelegt in der Sitzung der k. Acad. der Wissenschaften zu Wien am
16. Mai 1878.)

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen
Hochschule zu Wien.)

Während die Azoverbindungen der Kohlenwasserstoffe zu den beststudirten Körpern gehören, liegen bis jetzt über Azophenole nur einige zerstreute Angaben vor. Erst in letzter Zeit hat E. Hepp *) die Untersuchung der Azophenetole aufgenommen und aus dem Paraazophenetol durch Erhitzen mit Salzsäure Paraazophenol dargestellt. Denselben Körper hatte Jäger **) schon früher durch Verschmelzen von Nitrosophenol mit Aetzkali erhalten. Doch fehlte es noch an einer allgemein anwendbaren Methode zur leichten Darstellung dieser Verbindungen. Wir haben eine solche in der Einwirkung schmelzenden Kalihydrats auf Mononitrophenole gefunden.

Man hat diese Reaction schon mit dem Nitrobenzol versucht ***), da aber sowohl die Muttersubstanz als auch das Schmelzproduct selbst bei Gegenwart von Kali flüchtig sind, war die Ausbeute an Azobenzol eine sehr geringe. Anders verhalten sich die Nitrophenole, die, an Kali gebunden, sich der Reaction nicht entziehen können.

Bei den höher nitrirten Phenolen findet zwar auch Reduction und starke Ammoniakentwicklung statt, die Schmelz-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1652.

) Daselbst **8, 1499.

***) Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie **3**, 1. Abth., S. 373.

producte konnten jedoch bis jetzt nicht isolirt werden. Pikrinsäure wird schon von kochender concentrirter Kalilauge heftig angegriffen. Aus der dunkelrothen Flüssigkeit kann das Reductionsproduct nicht isolirt werden, da es sich schon beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Cyanwasserstoff zersetzt. Vielleicht steht dieser Körper in Beziehung zu Hlasiwetz' Isopurpursäure.

Paraazophenol.

5 bis 10 Grm. Paranitrophenol (Schmelzpunkt 114° C.) werden in die fünffache, mit etwas Wasser geschmolzene Menge Aetzkali eingetragen. Man erhitzt so lange, bis das starke Schäumen aufgehört hat und die Schmelze schön braunviolett geworden ist. Beim Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich rohes Paraazophenol in Form eines gelben Schaums ab. Es wird nun gesammelt, getrocknet und in Aether gelöst, hierauf von erheblichen Mengen schleimiger und kohligter Substanzen abfiltrirt und der Aether wieder abgetrieben. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Paraazophenol in Form gebogener Nadeln oder compacter Körner von rothbrauner Farbe und meist stahlblauem Reflexe. Die Ausbeute beträgt 30 pC. der berechneten. Nun ist das Paraazophenol für die Erzeugung der Salze, Bromderivate u. s. w. hinreichend rein. Zum Zwecke der Analyse löst man es noch in ganz verdünnter Kalilauge auf und fällt es durch Einleiten von Kohlensäure aus. Der Niederschlag wird nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Reines Paraazophenol bildet schön hellbraune glänzende Krystalle ohne metallischen Reflex.

Die Krystallform wurde von Herrn Prof. Ditscheiner bestimmt.

Krystallsystem : triklinisch ; beobachtete Flächen $a b c d$.

Winkel der Flächennormalen :

	Beobachtet	Berechnet
$a c$	$= 107^{\circ}20'$	—
$a c'$	$= 72^{\circ}50'$	$72^{\circ}40'$
$a b$	$= 63^{\circ}15'$	annähernd
$a d$	$= 100^{\circ}13'$	—
$c d$	$= 95^{\circ}2'$	—

Krystallflächen gut spiegelnd, mit Ausnahme von b , welche nur bei wenigen Krystallen und sehr schmal auftritt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen für die lufttrockene Substanz :

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_4 + H_2O$	Gefunden
C	62,06	61,93
H	5,17	5,06
N	12,07	12,40.

Bei 100° entweicht das Krystallwasser :

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_4 + H_2O$	Gefunden
H_2O	7,75	7,98.

Das Paraazophenol schmilzt bei circa 204° C. und beginnt schon bei dieser Temperatur sich unter starkem Aufblähen zu zersetzen. Bei weiterem Erhitzen giebt es ein weißes krystallinisches Sublimat, welches seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte.

Das Paraazophenol ist leicht löslich in Alkohol , Aether und Benzol, schwer löslich in Wasser.

Salze des Paraazophenols. — Die Verbindungen des Paraazophenols mit Alkalien sind in Wasser und Alkohol mit prächtiger Orangefarbe löslich. Ihre Abscheidung aus solchen Lösungen ist bis jetzt nicht gelungen.

Das Barytsalz, $(C_{12}H_8BaN_2O_4 + 4 H_2O)$, wird durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Azophenols mit der entsprechenden Menge Aetzbaryt in wässriger Lösung in

Form gelber Krystallkörner erhalten, die bei 100° C. ihr Wasser verlieren und dunkelroth werden.

Berechnet für		Gefunden
$C_{11}H_8BaN_2O_2 + 4 H_2O$		
H_2O	17,10	17,92
Ba	32,54	31,98.

In ähnlicher Weise kann man ein Bleisalz durch Vermischen von Paraazophenol und Bleizucker in alkoholischen Lösungen darstellen.

Tetrabromparaazophenol, $(C_{12}H_6Br_4N_2O_2)$. — Löst man Paraazophenol in der 60 fachen Menge Aether auf und setzt allmählig einen Ueberschuss von Brom zu, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines körnigen Bromproducts, welches durch Umkrystallisiren aus Benzol in goldgelben Nadeln erhalten wird. Die Bestimmung des Bromgehalts erwies es als vierfach-gebromtes Azophenol.

	Berechnet für	
	$C_{12}H_6Br_4N_2O_2$	Gefunden
Br	60,38	60,78.

In Kalilauge ist es nicht unzersetzt löslich. Erhitzt man es mit einem Ueberschusse von Kalihydrat und einigen Tropfen Wasser, so erhält man eine prächtig berlinerblaue Schmelze, die sich an der Luft erst violett, dann schön roth färbt.

In dem Oxyazobenzol Griefs' kommt, wie die von C. Kimich *) ausgeführte Synthese dieses Körpers aus Nitrosophenol und Anilin beweist, der Hydroxylgruppe die Parastellung zu. Das Paraazophenol ist demnach ein Oxyderivat dieses Körpers und vielleicht durch ähnliche Synthesen darstellbar.

Die von Kimich beschriebene Reaction verlief nach folgender Gleichung :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1026.

Ebenso sollten Nitrosophenol und Paraamidophenol Paraazophenol geben :

Es gelang uns jedoch bis jetzt noch nicht, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen diese Vereinigung gelingt. Weder bei der Einwirkung von essigsauerm Amidophenol (Kimich), noch von freiem Amidophenol auf Nitrosophenol konnte Paraazophenol erhalten werden, ob man nun in alkoholischer oder wässeriger Lösung arbeitete.

Hingegen gab die nach Kekulé und Hidegh *) ausgeführte Synthese ein befriedigendes Resultat. Diese Forscher hatten salpetersaures Diazobenzol auf Phenolkalium einwirken lassen :

Nimmt man statt dessen salpetersaures Paradiazophenol **) und Phenolkalium, so erhält man Paraazophenol :

Man geht in folgender Weise vor : Es werden je 10 Grm. salpetersaures Diazophenol in 200 CC. Wasser, ferner 7,22 Grm. Phenolkalium in 100 CC. gelöst und sodann zusammengegossen. Die Flüssigkeit färbt sich schnell dunkelroth und beginnt ein Harz abzuscheiden. Nach 24 Stunden filtrirt man davon ab und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Es entsteht ein reichlicher, dunkelrother, krystallinischer Niederschlag, den man sammelt, mit kaltem Wasser wäscht und hierauf mit verdünnter Sodalösung schüttelt. Diese bindet einen Theil der Verunreinigungen, nicht aber das Paraazo-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 283.

) Weselsky, daselbst **8, 98.

phenol, welches ungelöst geblieben ist und am besten mit Aether ausgeschüttelt wird. Aus der alkalischen Flüssigkeit kann durch Ansäuern mit Schwefelsäure ein rother, schön grünglänzender, harzartiger Körper abgeschieden werden, der nicht näher untersucht wurde.

Die ätherische Schicht enthält das Azophenol, welches nach dem Vertreiben des Aethers schon bedeutend heller hinterbleibt. Durch fractionirtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist kann es von anhaftendem Harze befreit und zuletzt mittelst Thierkohle entfärbt werden.

Die Elementaranalyse der lufttrockenen Substanz und die Wasserbestimmung ergaben folgende Resultate :

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2 + H_2O$	Gefunden
C	62,06	62,00
H	5,17	5,16
N	12,07	12,58
H ₂ O	7,75	7,80.

Für das Bromderivat ergab sich 59,97 pC. Br (berechnet 60,38 pC.).

Die große Anzahl der möglichen Dioxyazobenzole machte eine sehr sorgfältige Vergleichung der aus Nitrophenol und Diazophenol erhaltenen Producte nöthig. Nachdem aber die Resultate der Analysen, die Krystallformen, Schmelzpunkte, sowie die Wassergehalte, Bromproducte und ihr charakteristisches Verhalten gegen schmelzendes Kali vollkommen gleich gefunden wurden, stehen wir nicht an, auch das aus dem Paradiazophenol erhaltene Product für Paraazophenol zu erklären.

Orthoazophenol.

Ein Dichlorderivat des Orthoazophenols wurde von Schmitt und Bennewitz *) aus Orthoamidophenol bereitet;

*) Journal für praktische Chemie [2] 8, 1.

dieselben stellten auch Versuche über Aethylorthoazophenol an. Nach einer kurzen Mittheilung hat E. Hepp *) das Studium der letzteren Verbindung wieder aufgenommen. Zur Darstellung des Orthoazophenols verfahren wir so, wie es oben für das Paraproduct beschrieben ist. Man erhitzt jedoch nur so weit, bis die erst rothe Masse dunkelgrün und metallglänzend wird und gleichzeitig eine heftige Ammoniakentwicklung beginnt. Der Schaum sinkt rasch ein und es hinterbleibt eine nicht mehr grünglänzende dunkelrothe Schmelze, die in wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure übersättigt wird. Die sich ausscheidenden gelbbraunen Flocken werden zur vollständigen Entfernung unzersetzt gebliebenen Nitrophenols anhaltend mit Wasser gewaschen, hierauf getrocknet, zerrieben und mit siedendem Aether extrahirt.

Das Azophenol geht in Lösung, während die Verunreinigungen in Form eines dunkelgefärbten Schleims zurückbleiben. Der Aether hinterläßt beim Verdunsten reines Azophenol, welches nur noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C	87,28	66,84
H	4,69	4,97
N	18,08	13,32.

Das Orthoazophenol krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien, goldglänzenden Blättchen, die bei 171° C. schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Sublimirtes Orthoazophenol bildet schön rothgelbe Nadeln.

Es ist in Wasser ganz unlöslich, in kaltem Alkohol schwer (circa in 300 Th.), leichter in siedendem löslich. Aether nimmt es reichlich auf.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1652.

Salze des Orthoazophenols. — Für die Verbindungen mit Alkalien gilt das beim Paraproduct Gesagte, nur sind die alkalischen Lösungen intensiver gelb gefärbt.

Das *Bleisalz*, $(C_{12}H_8PbN_2O_2)$, fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Bleizucker und Orthoazophenol als rother Niederschlag heraus. Es ist wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
Pb	49,40	48,89.

Das *Barytsalz* wird durch Zusatz titrirter Aetzbarytlösungen zu alkoholischen Azophenollösungen dargestellt. Nach einiger Zeit krystallisirt es in prächtigen rothen, wavelitartig vereinigten Nadeln heraus. Es verliert sein Krystallwasser bei 100° und wird dabei schön braun.

Tetrabromorthoazophenol wird wie das entsprechende Bromparaazophenol in Form dunkelgelber, metallisch glänzender Nadeln erhalten.

	Berechnet für $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$	Gefunden
Br	60,38	60,20.

Beim Schmelzen mit Aetzkali wird es rothviolett.

Metaazophenol.

Zur Darstellung des Metanitrophenols sind wir insofern etwas von Fittig's Vorschrift *) abgewichen, als wir das Nitranilin nicht erst in die salpetersaure Diazoverbindung, sondern direct in Nitrophenol übergeführt haben.

Man löst 1 Mol. Nitranilin in 1 Mol. stark verdünnter Schwefelsäure, kühlt sehr gut ab und fügt nun 1 Mol. salpetrigsaures Kali in wässriger Lösung zu. Hierauf säuert man mit Schwefelsäure stark an und kocht, bis sich die erst trübe Flüssigkeit unter Abscheidung eines harzartigen Körpers geklärt hat. Nun filtrirt man und schüttelt mit Aether aus.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 179.

Die Ausbeute an Metanitrophenol (Schmelzpunkt 96° C.) beträgt 30 pC. des angewandten Nitrilanilins.

Die Umwandlung des Metanitrophenols in Azophenol ist uns nicht gelungen. Beim Eintragen dieses Nitrophenols in concentrirte heiße Kalilauge findet sofort eine sehr heftige Reaction statt, die Flüssigkeit färbt sich schwarzbraun, entwickelt reichlich Ammoniak und enthält nach kurzer Zeit weder Nitrophenol, noch das zu erwartende Azoproduct. Vielleicht gelingt es Herrn Hepp, auf dem von ihm beim Paranitrophenol eingeschlagenen Wege auch zum Metaazophenol zu gelangen.

Die über die Azophenole gewonnenen Resultate führen unmittelbar auch zu einer allgemeinen Betrachtung der Dioxyazobenzole, deren es mindestens zwölf verschiedene giebt, die wir wieder in drei Gruppen theilen können.

1) Symmetrische Dioxyazobenzole : Para-, Ortho- und Metaazophenol.

2) Dioxyazobenzole, in denen jeder Benzolring eine Hydroxylgruppe, jedoch in asymmetrischer Stellung enthält. Ein solcher Körper könnte z. B. aus Nitrosophenol und Orthoamidophenol erhalten werden :

Auch diese Abtheilung enthält drei isomere Fälle, je nachdem die Hydroxylgruppen in der Ortho-meta-, Ortho-para- oder Meta-para-Stellung stehen.

3) Asymmetrische Dioxyazobenzole mit beiden Hydroxylen in Einem Benzolringe. Hierher gehört das Dioxyazobenzol, welches Baeyer und Jäger *) aus salpetersaurem Diazobenzol und Resorcinkalium darstellten.

Vom Resorcin können drei, vom Brenzcatechin zwei Dioxyazobenzole, vom Hydrochinon kann nur eines abgeleitet werden.

Wir haben ferner schon mehrere Tri- und Tetraoxyazobenzole dargestellt, über die wir demnächst im Zusammenhange berichten werden.

Durch die Entstehung von Tetrabromproducten bei der Einwirkung überschüssigen Broms auf Ortho- und Paraazophenol findet die dem Tribromphenol von Wurster und Nölting **) gegebene Constitutionsformel :

eine schöne Bestätigung. Im Paraazophenol ist nämlich die Stelle (4), im Orthoazophenol (2) oder (6) eines jeden Benzolringes durch Stickstoff ersetzt, es können sich demnach keine dem Tribromphenol entsprechenden Hexa-, sondern nur Tetraproducte bilden, denen nun folgende Formeln zugehören :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 151.

**) Daselbst 7, 1564.

Metaazophenol könnte hingegen leicht in ein Hexaderivat übergeführt werden, weil hier die Stellen 2, 4, 6 frei geblieben sind.

Ueber die Einwirkung von Wasser auf die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale;

von *Gustav Niederist*.

Zweite Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung der k. Acad. der Wissenschaften zu Wien am
18. Juli 1878.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

Die vorliegende Arbeit schließt sich an meine vor zwei Jahren über denselben Gegenstand veröffentlichte Abhandlung *) an und bestätigt in reichem Maße die dort ausgesprochene

*) Diese Annalen 186, 388.