4. O. Wallach: Zur Geschichte der Azofarbstoffe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 3. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Durch Combination von Diazoverbindungen mit Phenolen sind in den letzten Jahren eine grosse Reihe von Körpern gewonnen, die ihrer zum Theil hervorragend tinktoriellen Eigenschaften wegen technisch von Bedeutung geworden sind.

Die Zusammensetzung dieser zahlreichen Körper kann man in der allgemeinen Formel

ausdrücken, wenn man unter R ein beliebiges einwerthiges Radical einer aromatischen Verbindung (also z. B. $C_6H_5 \cdots$; $C_6H_4SO_3H \cdots$; $C_{10}H_7 \cdots$ u. s. w.), unter Ph einen beliebigen einwerthigen, aus einem Phenol stammenden Rest (also z. B. $C_6H_4OH \cdots$, $C_6H_3(OH)_2 \cdots$, $C_{10}H_5(SO_3H)(OH) \cdots$ u. s. w.) versteht.

Während also derartige Verbindungen, in welchen ein Diazoest mit einem Phenol verknüpft ist, zahlreich dargestellt wurden, sind Verbindungen, welche mehr als eine Azogruppe ($R \cdots N \equiv N \cdots$) im Phenol enthalten, bisher nur ganz vereinzelt¹⁾, solche welche verschiedenartige Azoreste in einem Phenolrest gebunden haben, meines Wissens bisher nur in einem einzigen Fall²⁾ bekannt geworden.

Verschiedene Gründe liessen mich glauben, dass besonders die nach dieser Richtung noch gar nicht untersuchten zweiatomigen Phenole mit Leichtigkeit eine Paarung mit mehr als einem Diazoest gestatten würden und da — wie gleich weiter gezeigt werden soll — die zu erwartenden Körper entschieden theoretische Interesse bieten, so habe ich zunächst das Resorcin und das Orcin nach dieser Richtung geprüft und gefunden, dass thatsächlich diese Phenole leicht mit zwei gleichartigen oder verschiedenartigen Diazoesten verbunden werden können.

Nimmt man nun an, dass zwei Azoreste z. B. in das Resorcin eintreten, so gelangt man, von diesem ausgehend, zu Verbindungen der allgemeinen Formel

in der man R gleich oder verschieden mit R' setzen kann.

¹⁾ Diese Berichte IX, 627 und XII, 227.

²⁾ Peter Griess stellte bereits ein Phenoldiazobenzoldiazotoluol dar (diese Berichte IX, 628), scheint den Gegenstand aber nicht weiter verfolgt zu haben.

Man gewinnt solche Körper, indem man z. B. ein monoazotirtes Resorcin, $\text{RN}::\text{N}---\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, in Alkali löst und ein Molekül einer Diazoverbindung in diese Lösung einträgt. Ist dabei $\text{R} = \text{R}'$, z. B. $= \text{C}_6\text{H}_5$, so resultirt demnach aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}::\text{N}---\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ die Verbindung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}::\text{N}::\text{N}::\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$. — Ist $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{R}' = \text{C}_{10}\text{H}_7$, so würde aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}::\text{N}---\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ bei Einwirkung von Diazonaphtalin werden: $\text{C}_6\text{H}_5---\text{N}::\text{N}::\text{N}::\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ und $\text{C}_{10}\text{H}_7---\text{N}::\text{N}::\text{N}::\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$.

Nun wirft sich aber sofort die Frage auf, ist dieser letztere Körper identisch oder isomer mit einem, den man aus der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}::\text{N}---\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ mittelst weiterer Einwirkung von Diazobenzol erhalten könnte? Mit anderen Worten: Es ist zu untersuchen, ob es gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge verschiedenartige Azoreste in das Resorcin eingeführt werden.

Die mangelhaft ausgebildete Nomenklatur der Azoverbindungen macht es schwierig, die angedeutete Art der möglichen Isomerie im Namen der Verbindungen auszudrücken. Um über diese Schwierigkeit hinfortzukommen, werde ich bei den im Folgenden zu gebrauchenden Namen den zuerst eingeführten Azorest vor den Namen des Phenols setzen, den in zweiter Linie eingeführten hinter den Namen des Phenols, so dass also z. B. Azobenzolresorcinazonaphtalin der Körper genannt wird, der aus Azobenzolresorcin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2---\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, durch Einwirkung von Diazonaphtalin entsteht, hingegen würde der eventuell isomere, aus Azonaphtalinresorcin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2---\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, mittelst Diazobenzol entstehende mit Azonaphtalinresorcinazobenzol zu bezeichnen sein.

Generell könnte man Verbindungen mit mehreren Azoresten, im Unterschiede zu den gewöhnlichen Azoverbindungen Disazoverbindungen, Trisazoverbindungen u. s. w. (oder auch Bisazoverbindungen, Terazoverbindungen u. s. w.) benennen.

Ausser den eben als möglich erwähnten Isomeriefällen kommt nun aber noch eine besondere Art von Isomerie in Betracht. Nimmt man nämlich für das Azobenzolresorcinazobenzol die Formel

an, so ist dieser Körper augenscheinlich isomer mit einer Verbindung, welche etwa durch Einführung des diazotirten Amidoazobenzols in das Resorcin entstehen kann und welche man nach der heut üblichen Auffassung zu schreiben

und Azoazobenzolresorcin zu nennen hat.

Die Gruppe von Körpern, welche complicirte Azoverbindungen der letzten Art (zu denen bekanntlich auch das sogenannte Biebricher Scharlach gerechnet wird) umfasst, möchte ich vorschlagen, secundäre

Azoverbindungen zu nennen, solche mit eventuell noch grösserer Verkettung von Azoresten tertiäre u. s. f.

Die Disazoverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}::\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ wäre also mit der secundären Azoverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ isomer. Letztere kann man aber wieder mit einer Diazoverbindung, z. B. mit Diazobenzol gepaart denken und bekommt so eine neue Disazoverbindung

welche einen primären und einen secundären Azorest enthält und mit der Terazoverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2$ isomer wäre.

Die folgende Arbeit soll nun mit einen Beitrag zur Beantwortung der Frage liefern, welche Berechtigung die vorstehend entwickelten Anschauungen haben, d. h. es soll untersucht werden, in wie weit die nach der bestehenden Theorie möglichen Isomeriefälle wirklich vorhanden sind.

Azobenzolresorcin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, wurde nach dem von Tytkel¹⁾ angegebenen Verfahren gewonnen. Es entsteht bei der Umsetzung von Diazobenzolchlorid mit Resorcin in wässriger Lösung in überwiegender Menge die bei 161° schmelzende Modifikation des Körpers und von dieser wurde bei den weiteren Versuchen ausgegangen. Anführen will ich noch, dass die Verbindung sich röthlich gelb in Alkalien sowohl wie in concentrirter Schwefelsäure löst und dass sie durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine hellgelb gefärbte, bei 99—100° schmelzende Acetylverbindung übergeführt werden kann. Letztere wird beim schwachen Erwärmen mit verdünnten Alkalien und selbst durch Wasser leicht wieder zersetzt.

Auf eine alkalische Lösung von Azobenzolresorcin liess ich nun nochmals 1 Molekül Diazobenzolchlorid einwirken. Die hellrothgelbe Farbe der alkalischen Flüssigkeit schlägt nach Hinzufügen der Diazoverbindung alsbald in ein dunkles Roth um und es scheidet sich ein voluminöser, braunrother Niederschlag ab, der sich bei längerem Stehen an der Luft mit einem grüngelben Ueberzug bedeckt. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt, möglichst gut ausgewaschen und getrocknet. Um etwa vorhandene Alkalisalze fortzuschaffen, wurde die trockene Masse mit Chloroform ausgezogen. Aus der Chloroformlösung fällte Alkohol eine Verbindung in braunrothen Nadelchen, die ganz einheitlich aussah und deshalb analysirt wurde:

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$		Gefunden	
C	67.93	67.63	— pCt.
H	4.40	4.98	— »
N	17.61	17.63	17.42 »

¹⁾ Diese Berichte X, 1576.

Diese Zahlen stimmen befriedigend mit den für die erwartete Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}::\text{N} > \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ verlangten überein — indess weitere Versuche überzeugten mich bald davon, dass die analysirte Substanz ein Gemisch von wenigstens 2 Verbindungen sei, die sich verschieden leicht in Chloroform lösen. Durch mehrmaliges Ausziehen der analysirten Substanz mit diesem Lösungsmittel und fraktionirtes Abscheiden der in Chloroform gelösten Theile mittelst Alkohol gelang es, zwei Körper zu isoliren, die ihrem äusseren Aussehen nach gar nicht zu unterscheiden waren, beide bildeten rothbraune Nadelchen, aber der etwas leichter in Chloroform lösliche schmilzt bei etwa 215° und löst sich in Natronlauge und in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, der schwerer lösliche schmilzt bei etwa 225° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein indigblauer Farbe, in Natronlauge fast gar nicht.

Die Analyse des mit blauer Farbe in Schwefelsäure löslichen Körpers ergab 67.54 pCt. Kohlenstoff und 4.90 pCt. Wasserstoff, für den mit rother Farbe löslichen wurde gefunden 68.40 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff. Es muss für den Augenblick noch dahingestellt bleiben, ob der für die letztere Verbindung etwas höher als erwartet gefundene Kohlenstoffgehalt nur einer beigemengten Verunreinigung zuzuschreiben ist. Das vorhandene Material reichte zur Entscheidung dieser Frage nicht mehr aus. Von vorn herein ist es aber wenig wahrscheinlich, dass diese beiden durch die angeführte Farbreaction und ihre Löslichkeitsverhältnisse so sehr auffallend sich unterscheidenden Substanzen lediglich dadurch verschieden sind, dass die in ihnen enthaltenen Azo- und Hydroxylgruppen eine andere relative Stellung zu einander einnehmen. Es könnte ja auch z. B. bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Azobenzolresorcin zum Theil die neu hinzutretende Azogruppe in den Resorcinrest eintreten und so eine Disazoverbindung bilden, zum Theil aber in den Azobenzolrest wandern und so Veranlassung zur Bildung der secundären Azoverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}::\text{N} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{N}::\text{N} \cdots \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ geben.

Ich habe deshalb alsbald die letztere Verbindung durch Wechselwirkung von diazotirtem Amidoazobenzol auf Resorcin herzustellen gesucht. Ich erhielt leicht eine rothbraune Substanz, die dem Einwirkungsprodukt von Diazobenzol auf Azobenzolresorcin nicht unähnlich sah. Um ihr noch anhaftendes Amidoazobenzol zu entziehen, wurde sie mit Essigsäure gewaschen. Bei der darauf folgenden Behandlung mit Lösungsmitteln stellte es sich nun sofort heraus, dass auch in diesem Fall ein Gemenge von mehreren Substanzen entstanden war. Ein Theil des Produkts löste sich in Alkohol verhältnissmässig leicht, ein anderer Theil so gut wie gar nicht. Der letztere war sogar schwer löslich in Chloroform und fiel aus diesem Lösungs-

mittel nach Zusatz von Alkohol aus. Auf diesem Wege wurde vorläufig eine annähernde Trennung zweier Körper bewirkt. Beide sind von rothbrauner Farbe. Der in Alkohol unlösliche löst sich schwer in Alkalien, der in Alkohol lösliche wird von Alkalien leicht mit carminrother Farbe aufgenommen (dabei bleibt in geringer Menge ein heller gefärbter dritter Körper im Rückstand). Sehr auffallend ist es nun aber, dass auch hier die schwerer lösliche Verbindung sich intensiv blau, die andere carminroth in concentrirter Schwefelsäure auflöst.

Ueber die für die theoretische Auffassung der Azoverbindungen ungemein wichtige Frage, ob eine dieser Verbindungen nun wirklich identisch ist mit einer der oben beschriebenen auf ganz anderem Wege gewonnenen, möchte ich mir vorbehalten, mich erst dann auszusprechen, wenn zur Beurtheilung derselben noch sicherere Anhaltspunkte vorliegen als bisher. Es ist nicht ganz leicht, jene Gemische vollständig zu trennen und namentlich das Studium der Reduktionsprodukte der reinen Verbindungen steht noch aus.

Azotoluolresorcin, $C_6H_4(CH_3)N_2C_6H_3(OH)_2$, erhielt ich leicht aus Paratoluidin und Resorcin unter den für die Bildung der Benzolverbindung angegebenen Bedingungen. Es bildet feurigrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 187° , löst sich leicht in kaltem Alkohol, mit orangegelber Farbe in Natronlauge und auch leichter in Wasser als die entsprechende Benzolverbindung.

Diazobenzolchlorid wirkt auf eine alkalische Lösung von Azotoluolresorcin leicht ein. Die Farbe der Flüssigkeit wird bordeauxroth, Säuren scheiden aus derselben einen braunen Körper ab. Auch diese neue Verbindung ist ein Gemenge. Durch Chloroform liess sich aus derselben eine in feinen lederbraunen Nadeln krystallisirende Verbindung (α) isoliren, die bei 189° schmolz und sich in Natronlauge mit carmoisinrother Farbe löste, ferner eine in kaltem Chloroform schwer lösliche Verbindung (β), die, wiederholt in siedendem Chloroform gelöst und wieder mit Alkohol gefällt, in Form voluminöser, dem Mussivgold ähnlich sehender Massen erhalten wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet schien die Verbindung β aus einem verfilzten Gewebe völlig einheitlicher spiessiger Krystalle zu bestehen. Der Schmelzpunkt derselben liegt oberhalb 200° . In Natronlauge löst sich auch diese Verbindung carmoisinroth. In concentrirter Schwefelsäure löst sich sowohl die α - als die β -Verbindung roth; eine mit blauer Farbe darin lösliche Verbindung war in diesem Fall gar nicht entstanden.

Die Analyse ergab:

Berechnet für	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$	Gefunden für Verbindung	
		α	β
C	68.67	68.3	69.05 pCt.
H	4.82	5.22	5.3 »
N	16.87	16.4	16.31 »

Es hat demnach den Anschein als sei die Verbindung α der Verbindung β isomer und beide sind als Azotoluolresorcinazobenzol, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ anzusprechen.

Um die oben aufgeworfene Frage ihrer Lösung näher zu bringen, ob es gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge man zwei verschiedenartige Azoreste in das Resorcin einführt, liess ich nun auf eine alkalische Lösung von Azobenzolresorcin Paradiazotoluolchlorid reagiren. Es wiederholten sich alle oben beschriebenen Erscheinungen. Die gewonnene neue Verbindung bestand aus 2 Isomeren, die mit den oben als α und β bezeichneten Substanzen die allergrösste Aehnlichkeit in allen Stücken zeigten. Die löslichere α -Verbindung schmolz bei 189° . Die β' -Verbindung höher.

Das Verhalten von α' und β' gegen Natronlauge und gegen concentrirte Schwefelsäure wich auch in Nichts von dem der aus dem Azotoluolresorcin erhaltenen Körper α und β ab. Auch in diesem Fall wurde keine Spur eines mit blauer Farbe in Schwefelsäure löslichen Produkts erhalten. Die Analyse ergab:

	für α'	für β'
C	67.86	68.76 pCt.
H	4.99	5.19 »
N	16.40	16.45 »

Jedenfalls führt also die Wechselwirkung von Azotoluolresorcin mit Diazobenzol und Azobenzolresorcin mit Diazotoluol zu äusserst ähnlichen Produkten.

Als eine höchste bemerkenswerthe Thatsache muss ich nun weiter anführen, dass es mir bisher nicht geglückt ist diazotirtes Paratoluidin zu paaren mit Paraazotoluolresorcin zu dem Disazotoluolresorcin ($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2$) $_2$ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$. Sollte sich die Beobachtung bestätigen, dass eine solche Paarung nicht möglich ist, so würde man die erst gegebene Vorstellung von der Constitution der Disazoverbindungen wohl wesentlich zu modificiren haben.

Man dürfte erwarten, dass mit derselben Leichtigkeit wie Azobenzolresorcin und Azotoluolresorcin auch Azoxylolresorcin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, sich bilden würde. Das ist indess nicht der Fall. Während man die erstgenannten Körper am zweckmässigsten

und sehr leicht gewinnt, indem man salzsaure Lösungen der betreffenden Diazoverbindungen mit wässrigen Resorcinlösungen sich selbst überlässt, wirken eine saure Lösung von Diazoxylol und eine wässrige Lösung von Resorcin auch bei tagelangem Stehen nicht aufeinander ein. Die Umsetzung beginnt aber momentan, sobald etwas ätzendes oder kohlen-saures Alkali zu der Flüssigkeit gesetzt wird, beziehungsweise wenn man die Diazoxylollösung zu einer alkalischen Lösung von Resorcin fügt. Arbeitet man auf diese Weise, so erhält man aber keineswegs immer reines Azoxylolresorcin, es bildet sich vielmehr, je nach den eingehaltenen Bedingungen, eine sehr grosse oder geringere Menge eines in Alkalien unlöslichen Nebenproduktes, das näher untersucht werden soll und das vielleicht für die Kenntniss dieser Körperklasse nicht unwichtig ist. Die Bildung dieser unlöslichen Verbindung kann man aber fast ganz vollständig vermeiden, wenn man folgendes Verfahren einschlägt, das sich vielleicht auch in anderen Fällen mit Vortheil verwerthen lässt. Zu der wässrigen, entsprechend verdünnten Auflösung eines Gemisches von 1 Molekül Diazoxylolchlorid mit 1 Molekül Resorcin fügt man eine wässrige Auflösung von 1 Molekül Natriumacetat. Die Ausscheidung von Azoxylolresorcin beginnt sofort und ist nach mehreren Stunden beendet. Die Verbindung ist völlig löslich in Natronlauge und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schön rothen Nadeln.

Bei der Darstellung von Diazonaphthalinresorcin, $C_{10}H_7N_2C_6H_3(OH)_2$, bildet sich auch leicht ein in Alkalien unlösliches Nebenprodukt in reichlicher Menge. Die Oxyazoverbindung krystallisirt aus Alkohol in scharlachrothen Nadeln, die gegen 200^0 schmelzen und in Natronlauge löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_7N_2C_6H_3(OH)_2$		
C	72.72	72.45 pCt.
H	4.54	5.00 »

Die alkalische Lösung dieser Verbindung mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt, färbt sich dunkler. Säure scheidet aus der Lösung eine dunkelgefärbte Verbindung ab, die von dem etwa beigemengten Ausgangsmaterial durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol gereinigt wurde. Das so erhaltene Pulver nahm nach dem Trocknen Cantharidenglanz an und löste sich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Der (schwer zu bestimmende) Schmelzpunkt lag bei 156^0 . Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_7N_2 \xrightarrow{C_6H_3(OH)_2} C_6H_3(OH)_2$		
C	71.75	71.95 pCt.
H	4.34	— »

Einen bei etwa 153—155° schmelzenden Körper von ähnlichen Eigenschaften habe ich auch durch Umsetzung von Azobenzolresorcin mit Diazonaphtalin erhalten. Gefunden N = 15.46 pCt., berechnet 15.22. Näher sind diese, nach dem oben Gesagten als Azonaphtalinresorcinazobenzol und Azobenzolresorcinazonaphtalin zu bezeichnenden Verbindungen noch nicht untersucht.

Den weiteren Ausbau und die nochmalige genaue Controlle der mitgetheilten Versuche behalte ich mir vor.

Für heut möchte ich noch darauf hinweisen, dass während die eben beschriebenen Verbindungen fast sämmtlich in Wasser unlöslich sind, man nach den mitgetheilten Methoden auch schöne, in Wasser ungemein leicht lösliche Farbstoffe erhalten kann, wenn man z. B. Azobenzolresorcin oder Azonaphtalinresorcin mit diazotirter Sulfanilsäure oder ähnlichen Amidosulfosäuren paart¹⁾. Die betreffenden Reaktionen lassen sich ferner ebenso gut mit dem Orcin verwirklichen, die aus diesem entstehenden Farbstoffe sind meist lebhafter und schöner.

Schliesslich benutze ich die Gelegenheit, um Hrn. Bernhard Fischer, der mich mit ebenso viel Ausdauer als Geschick bei diesen Versuchen unterstützte, meinen Dank zu sagen.

5. Emil Fischer: Ueber das Caffeïn.

[Dritte Mittheilung.]

[Aus dem Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 3. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Aus den früher mitgetheilten, experimentellen Resultaten wurde für das Caffeïn die Formel²⁾:

abgeleitet.

Zur weiteren Begründung derselben habe ich mich zunächst bemüht, die Constitution des Caffolins aufzuklären. Dasselbe hat die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ und entsteht aus dem Caffeïn durch successive Abspaltung von ein Methylamin und zwei Kohlensäure.

¹⁾ Auf die Darstellung derartiger Farbstoffe hat die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation ein Patent genommen.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1915.