

446. W. R. Orndorff und B. J. Ray:
Über Resorcin-2.4.6-trisazobenzol.

(Eingegangen am 6. Juli 1907.)

Die Veröffentlichung der Abhandlung von Eug. Grandmougin und H. Freimann¹⁾ über Phenol-2.4.6-trisazobenzol veranlaßt uns zur Mitteilung einer Untersuchung über Resorcin-2.4.6-trisazobenzol, mit welcher wir seit mehr als Jahresfrist beschäftigt sind.

Die Ausgangsmaterialien zur Darstellung des Resorcin-2.4.6-trisazobenzols waren die folgenden:

279 g Anilin (3 Mol.),
 207 » Natriumnitrit (3 Mol.),
 255 » Chlorwasserstoff (7 Mol.),
 110 » Resorcin (1 Mol.),
 250 » Natriumhydroxyd (6 Mol.).

Das Anilin wurde in üblicher Weise mittels Natriumnitrits und Salzsäure diazotiert, darauf mit dem Resorcin vermischt und unter Eiskühlung und starkem Rühren in die Natronlösung eingetragen. Nachdem die Reaktion zu Ende und die Mischung auf Zimmertemperatur gelangt war, wurde Salzsäure im Überschuß hinzugefügt, die Trisazoverbindung abfiltriert und fraktioniert umkristallisiert, und zwar zuerst aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol, darauf aus Benzol und endlich bis zur Konstanz des Schmelzpunktes wiederum aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform. Das so erhaltene Produkt bestand aus braunen, mikroskopischen Nadeln von zigarrenähnlicher Form und schmolz scharf bei 254°.

0.599 g Sbst.: 1.4955 g CO₂, 0.2366 g H₂O. — 0.2157 g Sbst.: 0.5391 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.1967 g Sbst.: 35.2 ccm N (24°, 742.5 mm). — 0.4266 g Sbst.: 74.3 ccm N (15°, 754 mm).

C₂₄H₁₈O₃N₆. Ber. C 68.11, H 4.29, N 19.94.
 Gef. » 68.08, 68.16, » 4.42, 4.51, » 19.59, 20.24.

Hiernach ist die Substanz als Resorcin-trisazobenzol, (C₆H₅.N:N)₃C₆H(OH)₂, anzusehen.

Ein Teil der Substanz wurde durch Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid in das Diacetyl derivat verwandelt. Dieses kristallisiert aus Essigester und Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 201°. Bei der Krystallisation aus Äther liefern diese Nadeln rote prismatische Krystalle vom Schmp. 203°; werden die roten Krystalle aus absolutem

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2662 [1907].

Alkohol umkristallisiert, so werden wieder die orangegelben Nadeln erhalten. Die Analyse der orangegelben Nadeln gab folgendes Resultat:

0.1054 g Sbst.: 0.2561 g CO₂, 0.044 g H₂O. — 0.1376 g Sbst.: 0.3344 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.1982 g Sbst.: 30.2 ccm N (23°, 735 mm.)

C₂₈H₂₂O₄N₆. Ber. C 66.34, H 4.38, N 16.63.
Gef. » 66.27, 66.27, » 4.68, 4.53, » 16.60.

Die Substanz ist hiernach das Diacetyl derivat des Resorcin-trisazobenzols, (C₆H₅.N:N)₃C₆H(O.OC.CH₃)₂.

Um die Stellung der drei Azogruppen zu bestimmen, stellten wir die Trisazoverbindung aus den beiden isomeren Resorcin-disazobenzolen her. Das symmetrische Resorcin-disazobenzol wurde nach den Angaben von Kostaneckis¹⁾ hergestellt. Sein Diacetyl derivat (C₆H₅.N:N)₂C₆H₂(O.OC.CH₃)₂ schmolz bei 183.5° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1736 g Sbst.: 0.4179 g CO₂, 0.0721 g H₂O.
C₂₂H₁₈O₄N₄. Ber. C 65.62, H 4.51.
Gef. » 65.65, » 4.65. ~

Zur Darstellung der Trisazoverbindung aus der symmetrischen Disazoverbindung verwandten wir folgende Materialien:

85 g *symm.* Resorcin-disazobenzol (1 Mol.),
50 » Natriumhydroxyd (5 Mol.),
23.5 » Anilin (1 Mol.),
17.5 » Natriumnitrit (1 Mol.),
27.3 » Chlorwasserstoff (3 Mol.).

Das Anilin wurde diazotiert und dann langsam in die gekühlte alkalische Lösung der Disazoverbindung eingetragen. Ausbeute: 100 g Trisazoverbindung. Nach der Krystallisation aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol und darauf aus Benzol wurden die gleichen braunen, zigarrenförmigen Nadeln erhalten, wie bei dem ersten Versuch. Sie schmolzen scharf bei 254° und gaben bei der Analyse die folgenden Zahlen.

0.2259 g Sbst.: 0.5644 g CO₂, 0.0885 g H₂O. — 0.2241 g Sbst.: 0.5604 g CO₂, 0.0851 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₂N₆. Ber. C 68.11, H 4.29.
Gef. » 68.13, 68.20, » 4.39, 4.25.

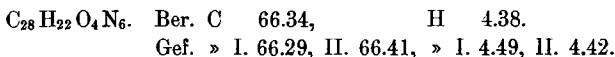
Die Substanz ist also Resorcin-trisazobenzol, (C₆H₅.N:N)₃C₆H(OH)₂.

Ein Teil der Substanz wurde in das Diacetyl derivat verwandelt und dieses aus Essigester und Alkohol umkristallisiert. Es wurden

¹⁾ Diese Berichte 21, 3117 [1888].

rote, prismatische Krystalle vom Schmp. 203° und lange, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 201° erhalten. Letztere bildeten sich ausschließlich, wenn die roten Krystalle aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurden. Bei der Analyse gaben die gelben Nadeln (I) und die roten prismatischen Krystalle (II) die folgenden Zahlen.

I. 0.17405 g Sbst.: 0.4231 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — II. 0.3854 g Sbst.: 0.9386 g CO₂, 0.1523 g H₂O.



Beide Modifikationen haben also dieselbe Zusammensetzung (C₆H₅.N:N)₃C₆H(O.OC.CH₃)₂.

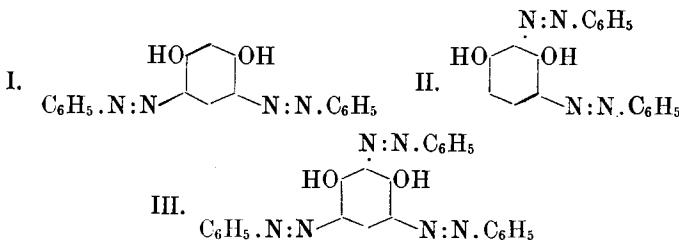
Das unsymmetrische Resorcin-disazobenzol wurde nach den Angaben von Kostaneckis¹⁾ bereitet. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, schmolz es bei 221° und lieferte ein Diacetyl derivat vom Schmp. 137°. Das unsymmetrische Resorcin-disazobenzol wurde in stark überschüssiger Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung und Röhren mit einem Überschuß von Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Die tiefrote Lösung lieferte beim Zusatz von Salzsäure einen braunen Niederschlag. Dieser wurde aus Chloroform und Alkohol fraktioniert krystallisiert und lieferte braune, zigarrenförmige Nadeln. Aus Benzol umkristallisiert, schmolzen sie bei 243° und waren offenbar noch nicht ganz rein. Die Analyse ergab folgende Zahlen.

0.1158 g Sbst.: 20.4 ccm N (15.5°, 747.8 mm).

C₂₄H₁₈O₂N₆. Ber. N 19.94. Gef. N 20.25.

Die Substanz ist hiernach Resorcin-trisazobenzol (C₆H₅.N:N)₃C₆H(OH)₂.

Symmetrisches²⁾ und unsymmetrisches³⁾ Resorcin-disazobenzol entsprechen den Konstitutionsformeln I und II; da sie beide in alka-



¹⁾ Diese Berichte **21**, 3118 [1888].

²⁾ Kostanecki, diese Berichte **21**, 3115 [1888].

³⁾ Kostanecki, diese Berichte **20**, 3136 [1887]; Goldschmidt und Pollak, diese Berichte **25**, 1341.

lischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid ein und dasselbe Resorcin-trisazobenzol liefern, so kann diesem letzteren nur die Konstitutionsformel III zukommen. Die Untersuchung über diese Trisazo-verbindung wird fortgesetzt.

Cornell-Universität, Chem. Laboratorium, 22. Juni 1907.

447. P. Walden: Zur Darstellung aliphatischer Sulfocyanide, Cyanide und Nitrokörper.

(Eingegangen am 1. Juli 1907.)

Meine ausgedehnten Studien »über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel¹⁾ haben ergeben, daß die aliphatischen Sulfocyanide (z. B. Methylrhodanid, Äthylrhodanid), Cyanide (Acetonitril, Propionitril) und Nitrokörper (z. B. Nitromethan) als sogenannte indifferente Medien für die physikalisch-chemischen Untersuchungen von weitreichender Bedeutung sind. Salzen gegenüber besitzen sie ein oft erhebliches Lösungsvermögen und eine große dissoziierende Kraft, und die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen beeinflussen sie in hohem Maße. Der allgemeineren Verwendung dieser Körper steht jedoch ein großes Hindernis im Wege, nämlich ihre Kostbarkeit. Diese Faktoren haben mich veranlaßt, nach einer Methode zu suchen, welche, mit relativ billigen Ausgangsmaterialien operierend, in einfacher Weise zu größeren Mengen dieser schätzenswerten²⁾ Lösungsmittel führen sollte.

Ein solches reaktionsfähiges und in den letzten Jahren leicht zugängliches Ausgangsmaterial ist das Dimethylsulfat, $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$; sein nächstes Homologe, das Diäthylsulfat, $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ist leider ein weit kostspieligeres Präparat. Beide Ester der Schwefelsäure, insbesondere das Methylervat, setzen sich nun bei niedriger Temperatur mit konzentrierten, wäßrigen Lösungen der Alkalicyanide, bezw. -rhodanide und -nitrite (z. B. KCN, bezw. KSCN und KNO_2) leicht um und liefern in befriedigender Ausbeute die entsprechenden alkylierten Cyanide, Rhodanide und Nitrokörper. Da diese Darstellung bisher nicht bekannt zu sein scheint, so erlaube ich mir nachstehend auf dieselbe hinzuweisen. Erwähnen möchte ich noch, daß nach

¹⁾ Vergl. Ztschr. für physikal. Chem. **43** [1903]; **54** [1906]; **58** [1907]; **59** [1907].

²⁾ Die Nitrile und Rhodanide werden als giftig angesprochen, jedoch habe ich trotz andauernden Arbeitens mit diesen Körperklassen bisher keinerlei Gesundheitsschädigung erfahren.