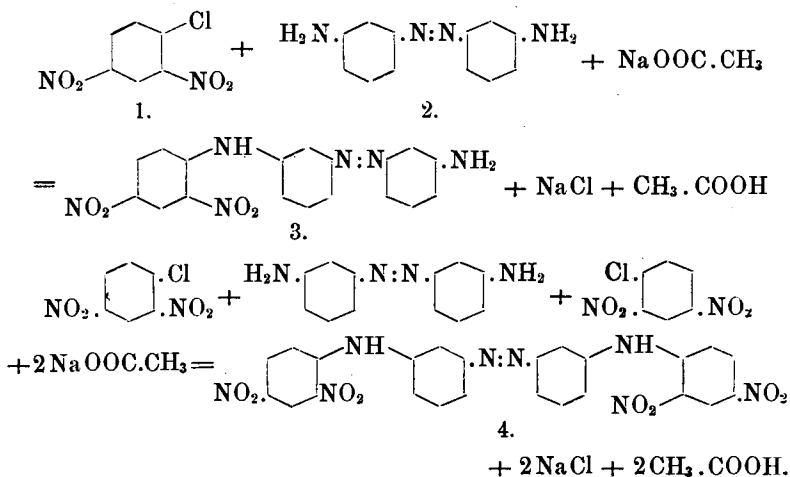


470. K. Brand: Über einige Abkömmlinge des *m*-Amidobenzol-*m*-azo-diphenylamins.

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Von Amidoazoverbindungen ist bisher nur das *p*-Amidoazobenzol mit 2,4-Dinitrochlorbenzol in Reaktion gebracht worden. von Walther und Lehmann¹⁾ erhielten hierbei das 2,4-Dinitrophenylamido-azobenzol. Außerordentlich leicht reagiert das 2,4-Dinitrochlorbenzol auch mit dem auf elektrochemischem Wege leicht zugänglichen *m*-Diamidoazobenzol. Da die Azogruppe in den *m*-Diamidoazoverbindungen von alkalischen und neutralen Reduktionsmitteln nicht oder nur in geringem Maße gespalten wird, so ließ die Untersuchung der Reduktionsprodukte der so gewonnenen Dinitrodiphenylaminoderivate günstige Resultate erwarten.

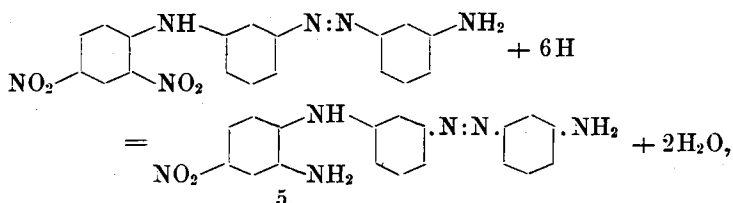
Läßt man 2,4-Dinitrochlorbenzol (1) und *m*-Azoanilin (2) in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken, so erhält man als Hauptprodukt in sehr guter Ausbeute das 2,4-Dinitrophenyl-*m*-azoanilin (3). In geringer Menge entsteht nebenher *symm.* Tetranitrodiphenyl-*m*-azoanilin (4):



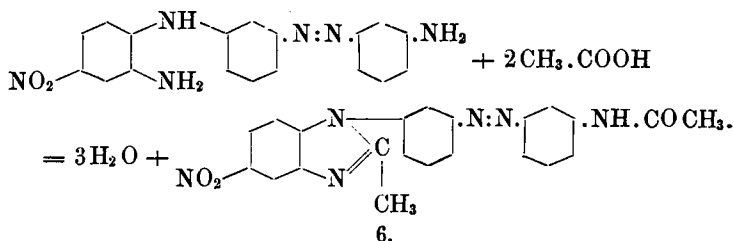
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **69**, 42—44 [1904].

Die Bearbeitung des *m*-Azoanilins hatte ich vor etwa 2 Jahren, ohne diese Arbeit zu kennen, begonnen, sie aber wegen Mangel an Zeit zurückgestellt. Erst bei Wiederaufnahme der Arbeit kam mir die Veröffentlichung von von Walther und Lehmann zu Gesicht. Hr. Prof. von Walther hat mir die Untersuchung der *m*-Diamidoazoverbindungen freundlichst überlassen.

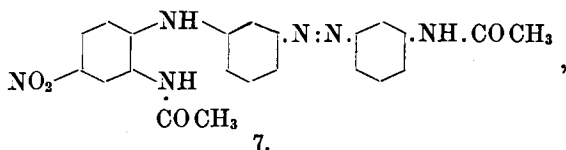
Letztere Verbindung entsteht auch, wenn man 2,4-Dinitrochlorbenzol auf 2,4-Dinitrophenylazoanilin bei etwa 180° in Gegenwart von Natriumacetat einwirken läßt. Läßt man auf 2,4-Dinitrophenyl-azoanilin Natriumhydrosulfid in etwas mehr als der berechneten Menge einwirken, so wird die zur Amidogruppe in *o*-Stellung befindliche Nitrogruppe in die Amidogruppe verwandelt und es resultiert das 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilin (5):



in guter Ausbeute. Als *o*-Phenylendiaminabkömmling gibt letzteres beim Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Acetylierung der nichtphenylierten Amidogruppe des *m*-Azoanilins ein Benzimidazolderivat:



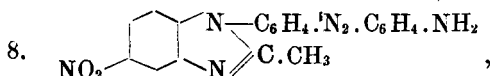
Das *m*-Acetanilid-*m*-azo-phenyl- μ -Methyl-*p*-Nitrobenzimidazol (6) krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, so daß zunächst auf Grund der Analyse vermutet wurde, es läge ein Diacetylderivat vor von der Formel:



welches ebenfalls 1 Mol. Wasser mehr aufweist als das obige Benzimidazolderivat (6). Nach dem ganzen Verhalten muß man aber annehmen, daß das Wasser nur als Krystallwasser in der Verbindung vorhanden ist. Schmilzt man sie, so entweicht das Wasser, und beim Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol erhält man die ursprüngliche Verbindung zurück, was nicht der Fall sein dürfte, wenn der Wasser-

verlust mit dem Übergang der Verbindung 7 in die Verbindung 6 verbunden wäre. Allerdings konnte die Verbindung bisher wasserfrei in kristallinem Zustand noch nicht erhalten werden. Treibt man das Wasser durch Erhitzen aus und löst den hinterbleibenden Firnis in gut getrocknetem, heißem Benzol, so scheidet sich ein dickes rotes Öl ab, das erst nach längerem Stehen der Lösung an der Luft kristallin wird und dann wieder die obige Zusammensetzung hat. Wahrscheinlich hatte es Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen.

Durch längeres Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure läßt sich die Acetylgruppe in der Verbindung 6 abspalten, und man erhält das *m*-Anilin-*m*-azophenyl- μ -Methyl-*p*-Nitrobenzimidazol(8)



welches beim Acetylieren in die Verbindung (6) zurückverwandelt wird, was ebenfalls zugunsten der oben geäußerten Auffassung über die Konstitution dieser Verbindung spricht.

Ein höchst merkwürdiges Verhalten, das jedoch noch der Aufklärung bedarf, zeigt das 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilin gegen Mineralsäuren. Bei längerem Stehen oder rascher beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nimmt die anfänglich gelbe Lösung eine intensiv rotviolette Farbe an. Das 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilin wird in andere Verbindungen umgewandelt, unter denen sich auch azinartige Körper befinden. Setzt man zu der roten Lösung konzentrierte Salzsäure, so wird sie grün, nimmt aber beim Verdünnen mit Wasser ihre ursprünglich rote Farbe wieder an. Ich hoffe in Bälde über diese interessante Erscheinung näher berichten zu können.

Experimenteller Teil.

Das für die Versuche nötige *m*-Azoanilin wurde nach dem Elbschen¹⁾ Verfahren durch elektrochemische Reduktion von *m*-Nitranilin hergestellt.

2,4-Dinitrophenyl-*m*-azoanilin.

Zu einer siedenden Lösung von 30 g *m*-Azoanilin und 30 g Natriumacetat in 300 ccm Alkohol gibt man allmählich 30 g 2,4-Dinitrochlorbenzol in 300 ccm Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der siedenden Lösung das rote Kondensationsprodukt mit Kochsalz gemischt aus. Um das lästige Stoßen möglichst zu vermeiden, saugt man von Zeit zu Zeit

¹⁾ Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, S. 80.

ab und erhitzt die Mutterlauge von neuem auf dem Wasserbade. Nach etwa 12 Stunden langem Kochen hat sich fast die gesamte Menge der beiden Komponenten vereinigt. Aus der vom Kondensationsprodukt abgesaugten Flüssigkeit läßt sich nur noch sehr wenig (stark verunreinigtes) 2,4-Dinitrophenyl-*m*-azoanilin gewinnen. Das abgesaugte rote Kondensationsprodukt wäscht man öfters mit Alkohol und deckt es zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser. Nach dem Trocknen und Pulverisieren kocht man es mit Essigester, in dem es in der Hitze relativ leicht, in der Kälte dagegen schwer löslich ist, während das *symm.* Tetranitrodiphenyl-*m*-azoanilin sich in Essigester überhaupt nicht nennenswert löst. Rascher gelangt man durch Auskochen des Rohprodukts mit heißem Aceton zum Ziel, wobei allerdings immer geringe Mengen Tetranitroprodukt mit gelöst werden und die Reinheit des Dinitrophenylazoanilins beeinträchtigen.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Essigester erhält man das 2,4-Dinitrophenyl-*m*-azoanilin rein in Form schöner rotglänzender Nadeln vom Schmp. 187—188°. In kaltem und heißem Alkohol ist es fast unlöslich, leichter löslich in heißem Essigester, Aceton und Benzol. In alkoholischer Kali- und Natronlauge löst es sich mit intensiv dunkelroter Farbe, ohne sich in kürzerer Zeit nennenswert zu ändern.

$C_{18}H_{14}N_6O_4$. Ber. C 57.1, H 3.7.

Gef. » 57.5, 57.3, » 4.0, 4.0.

symm. 2,4-2',4'-Tetranitrodiphenyl-*m*-azoanilin.

Den in heißem Essigester unlöslichen gelben bis gelbroten Rückstand kocht man nochmals mit Aceton aus, um die letzten Spuren des Dinitrophenylazoanilins zu entfernen. Dann trocknet man ihn scharf und krystallisiert aus heißem Pyridin um.

Man gewinnt das *symm.* 2,4-2',4'-Tetranitrodiphenyl-*m*-azoanilin in Form schön glänzender, goldgelber Nadeln, die bei 285° schmelzen.

$C_{24}H_{16}N_8O_8$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.2, 20.3.

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist das Tetranitrophenyl-*m*-azoanilin fast unlöslich. In heißem Pyridin und Benzoessäureäthylester löst es sich relativ leicht.

Man erhält es auch, wenn man äquimolekulare Mengen von 2,4-Dinitrophenylazoanilin, 2,4-Dinitrochlorbenzol und entwässertem Natriumacetat mehrere Stunden im Ölbad auf etwa 180° erhitzt. Die Schmelze kocht man erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Essigester aus und behandelt den Rückstand, wie oben angegeben wurde.

Acetyl-2,4-Dinitrophenyl-*m*-azoanilin,
 $(NO_2)_2C_6H_3.NH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH.COCH_3$.

Man kocht das 2,4-Dinitrophenylazoanilin 12—20 Stunden am Rückflußkühler mit Eisessig. Die ausgeschiedenen gelbroten, undeutlichen Krystalle krystallisiert man aus heißem Eisessig um und

erhält so feine gelborangefarbene Krystalle, die bei 233° schmelzen. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Acetylprodukt schwer löslich.

$C_{20}H_{16}O_5N_6$. Ber. N 20.0. Gef. N 20.6.

4-Nitro-2-Amidophenyl-*m*-azoanilin (Formel 5).

Zur partiellen Reduktion wird das 2,4-Dinitrophenylazoanilin staubfein gepulvert. 15 g davon turbiniert man gut mit 300 ccm 96-prozentigem Alkohol und gießt zu der Suspension etwas mehr als die berechnete Menge NaSH-Lösung, die man aus Natronlauge und Schwefelwasserstoff frisch bereitet. Nun erwärmt man auf dem Wasserbade auf $60-70^{\circ}$ und nimmt den Kolben vom Wasserbade, sobald sich das Dinitrophenylazoanilin mit dunkelroter Farbe zu lösen beginnt. Man setzt das Turbinieren fort, wobei die Reduktion meist ohne äußere Wärmezufuhr unter Temperaturerhöhung vor sich geht. Eventuell erhitzt man noch 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Nach zwei Stunden langem Rühren hat sich die Hauptmenge des Reduktionsprodukts fein krystallin abgeschieden. Man saugt ab und wäscht mit Wasser das Natriumthiosulfat aus. Aus der Mutterlauge läßt sich nur noch wenig vom Reduktionsprodukt gewinnen. Um eventuell vorhandenes Hydrazo- zum Azoprodukt zu oxydieren, löst man das rohe Reduktionsprodukt in heißem Alkohol, fügt einige Kubikzentimeter Natronlauge zu und leitet mehrere Stunden lang Luft durch die siedende Flüssigkeit. Dann destilliert man einen Teil des Alkohols ab, kocht mit Tierkohle einige Zeit und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man das schon fast reine Reduktionsprodukt in roten Krystallen.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem, mäßig verdünntem Alkohol erhält man das 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilin schließlich in Form feiner, hellroter Nadelchen, die bei $176-177^{\circ}$ schmelzen. In heißem Alkohol ist es mäßig, in kaltem schwer löslich, ähnlich verhält es sich gegen Benzol. Mit Mineralsäuren bildet es gelbe Salze, die sich beim Stehen, schneller beim Kochen ihrer Lösungen unter Zersetzung des 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilins rotviolett färben.

$C_{18}H_{16}O_2N_6$. Ber. C 62.06, H 4.6.
Gef. » 61.70, 62.00, » 4.6, 4.7.

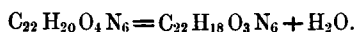
m-Acetanilid-*m*-azophenyl- μ -Methyl-*p*-Nitrobenzimidazol (Formel 6, S. 3336).

Man kocht eine Lösung von 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilin in der 10–15-fachen Menge einer Mischung von 70 % Eisessig und 30 % Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflußkühler. Dann gießt man in Wasser und saugt nach dem Neutralisieren mit Ammoniak ab.

Durch Umkrystallisieren aus heißem 96-prozentigem Alkohol erhält man das Benzimidazolderivat in Form schöner, glänzender, gelbroter Prismen mit abgeschrägten Ecken, die bei 148° unter Verlust von Krystallwasser zu einem gelbroten Firnis zusammenschmelzen.

Der Firnis gibt in heißem Alkohol gelöst wiederum die schönen, bei 148° unter der eben geschilderten Erscheinung schmelzenden Krystalle. Löst man die geschmolzene Masse in heißem, trockenem Benzol, so scheidet sich ein rotgelbes, dickes Öl ab, das erst nach längerem Stehen an der Luft krystallin wird und dann bei 148° schmilzt.

Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt ergab folgende Analysenwerte.



Ber. C 61.11, H 4.63.

Gef. » 61.02, 61.10, 61.02, » 4.89, 5.00, 4.9.

m-Anilin-*m*-azophenyl- μ -Methyl-*p*-nitrobenzimidazol
(Formel 8, S. 3337).

3 g des eben beschriebenen Acetylprodukts löst man in 100 ccm Alkohol und fügt 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu. Nach 6stündigem Stehen erhitzt man so lange auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, bis eine Probe sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt. Jetzt verjagt man den größten Teil des Alkohols unter öfterem Zusatz von Wasser, fügt schließlich viel Wasser hinzu und fällt mit Ammoniak. Nach dem Absaugen und Auswaschen krystallisiert man aus heißem Alkohol um.

Man erhält gelborange, glänzende Prismen mit abgeschrägten Ecken, die denen des Acetylprodukts unter dem Mikroskop sehr ähneln. Sie schmelzen ohne weitere Veränderung bei 175—176°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 64.52, H 4.4

Gef. » 64.83, 64.40, » 4.8, 4.5.

Von dem Acetylprodukt unterscheidet sich das freie Amin durch seine Löslichkeit in Mineralsäuren. Diese Lösungen verändern sich im Gegensatz zu den Lösungen des 4-Nitro-2-amidophenyl-*m*-azoanilins in Mineralsäuren nicht beim Kochen. Seine Diazosalzlösungen kuppeln mit alkalischer R-Salzlösung.

Kocht man das *m*-Anilinazophenyl- μ -methyl-*p*-nitrobenzimidazol mit Eisessig und Essigsäureanhydrid, so erhält man das oben beschriebene bei 148° unter Krystallwasserverlust schmelzende *m*-Acetanilid-*m*-azophenyl- μ -methyl-*p*-nitrobenzimidazol.

Die Untersuchungen sollen fortgesetzt und auf andere Verbindungen mit reaktionsfähigem Halogenatom ausgedehnt werden.

Die Bearbeitung der Homologen des *m*-Azoanilins hat Hr. cand. chem. Küchel vor einiger Zeit begonnen.

Gießen. Physikalisch-chemisches Institut der Universität.