

487. Eugen Grandmougin, J. R. Guisan und H. Freimann: Über Disazoderivate der Salicylsäure.

[Eingegangen am 26. Juli 1907.]

Gleichzeitig mit dem Studium der Trisazoverbindungen der Phenole¹⁾, haben wir uns auch mit der Frage der Disazoverbindungen der Salicylsäure beschäftigt.

Die erste Erwähnung derselben findet sich im D. R.-P. 95066²⁾, wobei aus technischen Rücksichten sulfonierte und nitrierte Amine zur Verwendung kamen. Die Kupplung erfolgt nach der Patentangabe in sodaalkalischer Lösung, während wir es vorziehen, in ätzalkalischer Lösung zu arbeiten, da nach unseren Erfahrungen bei Gegenwart von Soda durch Abspaltung der Carboxylgruppe leicht Disazoverbindungen des Phenols gebildet werden.

Wissenschaftlich scheinen diese Disazoderivate noch nicht studiert worden zu sein. Von Limpricht³⁾ wird ein Salicylsäurephenylesterdisazobenzol (Schmp. 148°) beschrieben, der neben der Monazoverbindung durch Einwirkung von Diazoniumchlorid auf Salol in alkalischer Lösung entstehen soll.

Auffallend ist die Tatsache, daß der Monazokörper in Alkalien unlöslich, der Disazokörper dagegen löslich sein soll, was sämtlichen Erfahrungen widerspricht. Wir haben uns daher veranlaßt gesehen, die betreffende Arbeit zu wiederholen und konnten allerdings eine in Alkali lösliche Substanz vom Schmp. 148° isolieren, die sich aber bei näherem Zusehen als Oxyazobenzol erwies.

Die Bildung dieses Körpers neben der Benzolazosalicylsäure ist leicht erklärlich. Es ist daher die Angabe über den Benzoldisazosalicylsäurephenylester mit großer Vorsicht aufzunehmen⁴⁾.

Dis-benzolazo-salicylsäure.

Folgende Proportionen führen z. B. zum Ziel:

Man diazotiert 18.6 g Anilin, in 60 ccm Salzsäure von 20° Bé und 120 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 15 g NaNO₂ in 60 ccm Wasser und fügt das erhaltene Diazoniumchlorid zur Lösung von 13.8 g Salicylsäure in 24 g Natronlauge und 300 ccm Wasser unter Eiskühlung.

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

²⁾ Cassella & Co.: Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe der Salicylsäure (vom 1. 8. 96).

³⁾ Ann. d. Chem. **263**, 229.

⁴⁾ Auch die Angabe (loc. cit.), daß das Monazoderivat des Salols bei der Reduktion Salol ergibt, konnten wir nicht bestätigen.

Man läßt nun unter Eiskühlung ca. 5 Tage stehen, bis keine Diazverbindung mehr vorhanden ist (man säuert eine Probe an, filtriert und prüft mit alkalischem R-Salz).

Das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch der Benzolazosalicylsäure, der Disbenzolazosalicylsäure und des Trisazoderivats des Phenols. Die Disazoverbindung des Phenols konnte nicht aufgefunden werden. Die Aufarbeitung erfolgt am besten so, daß der in der alkalischen Flüssigkeit enthaltene Niederschlag abfiltriert wird. In der Mutterlauge befindet sich die Benzolazosalicylsäure, die durch Ansäuern abgeschieden werden kann. Der Filtrerrückstand wird mit verdünnter heißer Natronlauge ausgezogen (3 mal mit 1000 ccm Wasser und 100 ccm 23-proz. Lauge) und der erhaltene Auszug unter Eiskühlung mit Salzsäure gefällt.

Man krystallisiert die so abgeschiedene Disazoverbindung zuerst aus Alkohol oder Eisessig um, wobei sie sich in wenig deutlichen Krystallen von charakteristisch oliver Farbe abscheidet und hierauf nochmals aus Chloroform, aus der die Dis-benzolazo-salicylsäure in schönen, rötlich braunen, verfilzten Nadeln erhalten wird, die bei 218° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:

0.122 g Sbst.: 0.2941 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1247 g Sbst.: 18.7 ccm N (19°, 712 mm).

C₁₉H₁₄N₄O₃. Ber. C 65.89, H 4.04, N 16.18.

Gef. » 65.70, » 4.12, » 16.04.

Die Substanz gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Disazoreaktion; die Lösung ist orange, und geht beim Verdünnen in rotviolett über, entspricht also vollkommen der Reaktion des Disazophenols.

Die Dis-benzolazo-salicylsäure löst sich leicht in Nitrobenzol, in Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform mit dunkelroter Farbe; in wäßrigen Alkalien löst sie sich warm auf, wenig in der Kälte, in Carbonaten ist sie fast unlöslich.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde sie der Reduktion unterworfen und zwar erwies sich die Zinnsalzmethode zweckmäßiger als die Spaltung mittels Hydrosulfit.

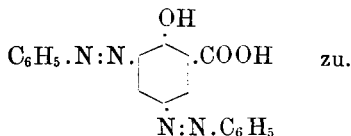
Die entzinnte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende Krystallmasse mit Alkohol ausgezogen. Hierdurch geht das salzsaure Anilin in Lösung, während die salzsaure Diaminosalicylsäure, die in Alkohol schwer löslich ist, zurückbleibt.

Man löst nun in Wasser und fällt mit Ammoniumcarbonat die freie Säure aus. Dieselbe zeigt die von Saytzeff¹⁾ angegebenen Eigen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 133, 324.

schaften: Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man sternförmig gruppierte Nadeln, die sich an der Luft rasch dunkel färben. Mit Eisenchlorid wird die dunkelbraunrote Färbung erhalten.

Es kommt demnach der Dis-benzolazo-salicylsäure die Formel:



Das in gewohnter Weise hergestellte Acetylprodukt schmilzt bei 196°.

Neben der Disazobenzolsalicylsäure entsteht stets das Phenol-2.4.6-trisazobenzol, das nach dem Ausziehen mit Alkali zurückbleibt und zweckmäßig durch Krystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt wird. Es besitzt die früher angegebenen Eigenschaften¹⁾. In genau derselben Weise stellt man die analogen Verbindungen der Toluolreihe dar.

So erhält man aus 21.4 g *o*-Toluidin und 13.8 g Salicylsäure die

Dis-*o*-toluolazo-salicylsäure

in Form metallisch glänzender, dunkelvioletter Krystalle vom Schmp. 170°.

0.1089 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 723 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$. Ber. N 14.97. Gef. N 15.05.

Die Acetylverbindung, in gewohnter Weise hergestellt, bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 173°.

0.0905 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 723 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.58.

Als Nebenprodukte wurden erhalten:

o-Toluolazosalicylsäure

in gelbbraunen Nadeln vom Schmp. 191°.

0.1096 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 730 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. N 10.93. Gef. N 10.91.

Das Acetylprodukt schmilzt bei 145°.

Phenol-trisazo-*o*-toluol.

Bronzefarbene Krystalle vom Schmp. 198°.

0.072 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 725 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}$. Ber. N 18.75. Gef. N 18.80.

Das Acetylprodukt bildet orange Krystalle vom Schmp. 195°.

¹⁾ loc. cit.

Mit *m*-Toluidin und *p*-Toluidin erhält man die entsprechenden *m*-Toluol- und *p*-Toluolazoverbindungen, über welche später berichtet werden soll.

Dagegen konnten wir mit nitrierten Aminen bis jetzt, entgegen der sonst naheliegenden Voraussetzung, nicht über das Monoazoderivat herauskommen. Läßt man andererseits auf die Benzolazosalicylsäure *p*-Nitrodiazoniumchlorid einwirken, so bildet sich *p*-Nitrobenzolazosalicylsäure und außerdem, offenbar durch Abspaltung der Carboxylgruppe, das Phenoldisazo-*p*-nitrobenzol vom Schmp. 278° identisch mit dem Produkt, das durch Einwirkung von 2 Mol. *p*-Nitrodiazoniumchlorid auf Phenol erhalten wird.

Man krystallisiert das schwer lösliche Produkt zweckmäßigerweise aus Nitrobenzol oder aus Tetrachloräthan (das wir in neuerer Zeit öfters als Lösungsmittel benutzen) und erhält es so in braunen, verfilzten Nadeln.

0.1105 g Sbst.: 21.3 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{18}H_{12}N_6O_5$. Ber. N 21.42. Gef. N 21.55,

Die Acetylverbindung schmilzt bei 208°.

Zürich, Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

488. Eug. Grandmougin und H. Freimann: Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die *p*-Oxybenzoesäure.

(Eingegangen am 27. Juli 1907.)

Nach Versuchen von Limpricht und Fitze¹⁾ sollen sich bei Einwirkung von Diazoverbindungen auf die *p*-Oxybenzoesäure unter Abspaltung der Carboxylgruppe nur Azoderivate des Phenols bilden.

Außerdem erhielten die genannten Verfasser bei der Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die *p*-Oxybenzoesäure eine bei 213—215° schmelzende Substanz, die der Analyse nach ein Oxyazobenzol sein sollte, deren Eigenschaften uns aber vermuten ließen, daß es sich um das jüngst von uns dargestellte Phenol-2.4.6-trisazobenzol²⁾ handelt.

Wir haben daher die Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die *p*-Oxybenzoesäure wiederholt, einerseits um das von Limpricht und Fitze erhaltene Produkt mit unserem Phenoltrisazobenzol zu identifizieren, außerdem auch in der Überzeugung, daß die Benzol-azo-*p*-oxybenzoesäure sicher unter den Reaktionsprodukten entsteht.

¹⁾ Ann. d. Chem. **263**, 236 [1884].

²⁾ Diese Berichte **40**, 2662 [1907].