

334. Felix H. Witt: Über das *ortho*-Amino-azobenzol. II.

(Eingegangen am 30. Juli 1913.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich die Darstellung des *o*-Amino-azobenzols durch direkte Synthese und seine wichtigsten Eigenschaften beschrieben. Ich habe damals auch erwähnt, daß nach den Untersuchungen von Gattermann und Wichmann<sup>2)</sup> dieser Körper bei der Umlagerung des Diazoamino-benzols neben *p*-Amino-azobenzol entstehen muß, bei dem in der Technik angewandten Verfahren jedoch durch Wasserstoff-Entziehung in das von den genannten Forschern aufgefundenene Phenyl-aziminobenzol umgewandelt wird. Es schien möglich, die Umlagerung so zu leiten, daß das *o*-Amino-azobenzol unverändert bliebe, so daß man es aus dem Gemisch mit der *para*-Verbindung isolieren und die Mengenverhältnisse beider Verbindungen zu einander feststellen könnte. Ich habe dies erreicht, indem ich zu hohe Temperaturen vermied. Es gelang, die Umlagerung bei 40° durchzuführen, einer Temperatur, bei welcher Nebenreaktionen noch nicht beobachtet werden konnten. Die Trennung der beiden isomeren Amino-azobenzole wurde dann durch fraktionierte Krystallisation erreicht. Ich fand, daß neben dem *p*-Amino-azobenzol bis zu 4% der *ortho*-Verbindung gebildet werden.

Das verwendete Diazoaminobenzol wurde in bekannter Weise hergestellt und zur völligen Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Das Produkt war schön krystallisiert, von blaßgelber Farbe und unverändert haltbar; sein Schmelzpunkt lag bei 97–100°.

Für die Umlagerung wurden 25 g Anilinchlorhydrat in 300 g Anilin gelöst, bei 40° wurden 100 g Diazoaminobenzol hinzugefügt.

Bei der Auflösung des Diazoaminobenzols kühlt sich das Gemisch stark ab; es mußte wieder auf 40° erwärmt werden, damit alles in Lösung ging. Die Lösung wurde erkalten gelassen und erstarrte butterig; allmählich färbte sich die Masse tiefrot. Nach 24-stündigem Stehen war die Umlagerung beendet. Nun wurde die in dem Anilin-chlorhydrat enthaltene Salzsäure durch Hinzufügen der berechneten Menge Natronlauge in Chlornatrium übergeführt und alles Anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Sobald es vollständig übergegangen war, erstarrte der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil zu Krystallen, die von einem roten Öl durchtränkt waren. Dieses Öl war ein Gemisch der beiden isomeren Amino-azobenzole, welches infolge der Schmelzpunktniedrigung flüssig bleibt.

Um beide Isomere von einander zu trennen, benutzte ich die von Otto N. Witt und E. Thomas<sup>3)</sup> aufgefundenene Eigenschaft des *p*-Amino-azobenzols, mit Benzol eine in Benzol schwer lösliche Mole-

<sup>1)</sup> B. 45, 2380 [1912]. <sup>2)</sup> B. 21, 1636 [1888]. <sup>3)</sup> Soc. 18, 113 [1883].

kular-Verbindung zu bilden. Die *ortho*-Verbindung tut dies nicht, sondern ist in Benzol ungemein leicht löslich, ebenso wie in fast allen andren organischen Lösungsmitteln.

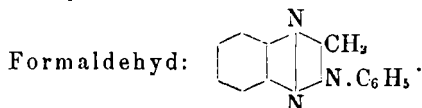
Nach Entfernung des Wassers von den roten Krystallen wurden diese mit dem daran haftenden Öl in der dreifachen Menge Benzol gelöst. Beim Erkalten schied sich das *p*-Amino-azobenzol in der oben erwähnten Molekular-Verbindung mit Benzol in großen gelben abgeflachten Prismen aus. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt und auf Papier ausgebreitet. Sie verlieren dann ihr Krystallbenzol an der Luft und verwandeln sich in ein, aus reinem *p*-Amino-azobenzol bestehendes gelbes Pulver. Die benzolische, von der Molekular-Verbindung abfiltrierte Mutterlauge wurde eingeeengt und schied dann noch eine weitere Menge der genannten Verbindung ab. Aus der dann verbleibenden Mutterlauge wurde das Benzol vollständig abdestilliert, der dabei erhaltene Rückstand ist rohes *o*-Amino-azobenzol. Es wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin und Alkohol völlig rein in den in meiner früheren Abhandlung bereits beschriebenen großen, granatroten Prismen vom Schmp. 59° erhalten. 100 g Diazoaminobenzol lieferten auf solche Weise 4 g reines *o*-Amino-azobenzol und 93 g *p*-Amino-azobenzol. Die Trennung kann auch durch fraktionierte Krystallisation des rohen Umlagerungsproduktes aus Ligroin durchgeführt werden, doch sind in diesem Falle sehr bedeutende Mengen dieses Lösungsmittels erforderlich, da das *p*-Amino-azobenzol in Ligroin sehr schwer löslich ist, so daß diese Arbeitsweise sich recht umständlich und langwierig gestaltet. Ich führte die Trennung auf diesem Wege mit einer Menge von 20 g durch und erhielt neben 16.7 g *para*- 0.75 g der *ortho*-Verbindung, das Verhältnis war also etwa dasselbe wie bei der Trennung mit Hilfe von Benzol.

Das aus der Azobenzol-Schmelze gewonnene *o*-Amino-azobenzol ist dem synthetisch dargestellten völlig gleich. Eine Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung, in ihren Reaktionen erwiesen sich beide Produkte als identisch.

*o*-Aminoazo-Körper geben mit Aldehyden schwach basische Kondensationsprodukte, welche farblos sind, da die Azogruppe nicht intakt bleibt, sondern unter Lösung der Doppelbindung in den neu gebildeten Ring eintritt. Derartige Körper, Triazine sind von Goldschmidt<sup>1)</sup>, sowie Noetling und Wegelin<sup>2)</sup> dargestellt worden. Das *o*-Amino-azobenzol mußte mit Formaldehyd den einfachsten dieser Körper bilden, ein weiteres Kondensationsprodukt wurde mit Benzaldehyd dargestellt.

<sup>1)</sup> B. 23, 487 [1890]; 24, 1001 [1891].

<sup>2)</sup> B. 33, 2595 [1897].

Kondensationsprodukt von *o*-Amino-azobenzol mit

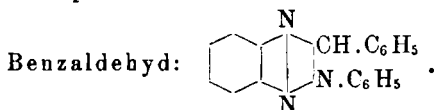
4 g *o*-Amino-azobenzol wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, dazu 2 ccm 40-prozentigen Formaldehyds und 2 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ) gegeben.

Das Gemisch ist anfangs rot gefärbt, wird aber beim Digerieren auf dem Wasserbade immer heller. Hat die Lösung eine blaßrosa Farbe angenommen, so gießt man in Wasser, das Triazin scheidet sich in weißen Flocken aus. Es ist stark verharzt, da der Formaldehyd wahrscheinlich noch eine Reihe von Nebenreaktionen veranlaßt. Die Triazine sind alle schwer krystallisierende Körper.

Es gelang mir, das erhaltene Produkt durch wiederholte Krystallisation aus Aceton und Aldehyd rein darzustellen. Es krystallisiert in feinen gelbweißen Nadeln, hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei etwa  $210^\circ$  unter Schwarzfärbung. Die Ausbeute betrug nur 30% der Theorie.

0.0979 g Sbst.: 16.5 ccm N ( $22^\circ$ , 760 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3$ . Ber. N 20.09. Gef. N 19.51.

Kondensationsprodukt von *o*-Amino-azobenzol mit

Dieses Triazin wurde analog dem vorher beschriebenen dargestellt. Die Ausbeute ist hier aber sehr gut, da der Benzaldehyd nicht so zu Nebenreaktionen neigt, wie der Formaldehyd.

Ein Gemisch von 4 g *o*-Amino-azobenzol, 2.2 g Benzaldehyd, 4 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ) in 20 ccm Eisessig wird auf dem Wasserbade etwa eine Stunde erwärmt; die anfangs rote Lösung hat sich dann fast völlig entfärbt. Es wird in Wasser gegossen, die weißen Flocken, die sich ausscheiden, werden abfiltriert und aus Äther und Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper ist weiß mit rötlichem Schimmer, löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig. Sein Zersetzungspunkt liegt bei  $215^\circ$ .

0.1795 g Sbst.: 22.4 ccm N ( $22^\circ$ , 762 mm). — 0.1096 g Sbst.: 14 ccm N ( $22^\circ$ , 759 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3$ . Ber. N 14.74. Gef. N 14.48, 14.76.