

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

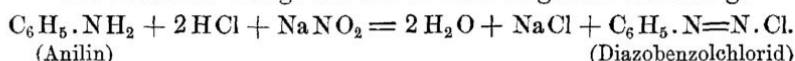
Braunschweig, 1900

Diazoverbindungen

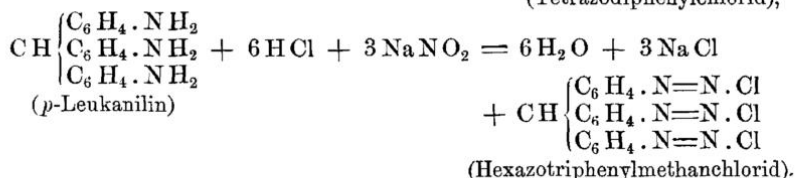
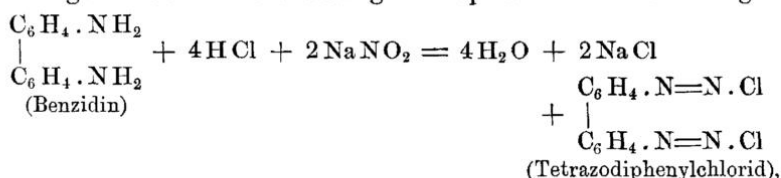
Diazoverbindungen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure, resp. Natriumnitrit (1 Mol.) und Salzsäure (2 Mol.) oder Schwefelsäure (1 Mol.) auf primäre aromatische Monamine (1 Mol.) entstehen quantitativ die von Griess entdeckten, für die Herstellung von Azofarbstoffen und Hydrazinen technisch sehr wichtigen Diazoverbindungen¹⁾.

Die Reaction erfolgt bei Anilin nach folgender Gleichung:



Primäre Diamine vom Typus des Benzidins und primäre Triamine vom Typus des *p*-Leukanilins, bei welchen die Amido-
gruppen sich an verschiedenen Benzolkernen befinden, liefern die analogen Tetrazoverbindungen resp. Hexazoverbindungen:



Bei der Darstellung der Diazoverbindungen (Tetrazoverbindungen, Hexazoverbindungen), der sog. Diazotirung, verfährt man gewöhnlich in der Weise, dass man in die Auflösung des betreffenden Amins in der genügenden Menge Salzsäure oder seltener Schwefelsäure, oder bei unlöslichen Aminen (z. B. Amidosulfosäuren) in die mit Säure versetzte Suspension so lange eine Auflösung der berechneten Menge Natriumnitrit zulaufen lässt, bis die Base vollständig in die Diazoverbindung übergegangen ist. Selten wird festes Natriumnitrit verwendet. Die Diazotirung ist vollendet, wenn auch nach einigem Stehen eine Probe der Lösung auf Jodkaliumstärkepapier oder Jodcadmiumstärkepapier eine Bläuung hervorruft. Die nicht substituirten Diazoverbindungen des Benzols und dessen Homologen sind in wässriger Lösung durch Wärme leicht zersetzlich, so dass bei ihrer Darstellung stark mit Eis gekühlt werden muss. Die Diazoverbindungen aus nitrierten Basen oder Amidoazoverbindungen

¹⁾ Ueber die Constitution derselben vergl. auch Blomstrand, Ber. (1896) 29, Ref. 93.

der Benzolreihe, auch Diphenyl- und Naphtalinderivate sind weniger leicht zersetzlich; bei einigen Basen ist sogar die Anwendung von erhöhter Temperatur angezeigt.

Freie, aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure kommt nur dann zur Verwendung, wenn es sich darum handelt, in Wasser leicht lösliche Salze von Diazverbindungen für wissenschaftliche Untersuchungen in fester Form zu isoliren, was in der Weise geschieht, dass man diese Salze aus ihren Lösungen mittelst Alkohol und Aether abscheidet. Bei in Wasser schwer löslichen und weniger zersetzlichen Salzen von Diazverbindungen ist die Abscheidung mittelst Alkohol und Aether jedoch nicht nöthig, wie bei einigen Nitraten oder den innere Salze bildenden, meist schwer löslichen Diazverbindungen aus Amidosulfosäuren.

Als feste Diazverbindung werden ausserdem für Färbe- und Druckgewerbe gewisse haltbare Diazverbindungen und Tetrazoverbindungen als schwer lösliche Salze, als Nitrosamine, durch Eindampfen im Vacuum, Zusatz von Glaubersalz zu den Sulfaten in schwefelsaurer Lösung abgeschieden und in den Handel gebracht (Eisfarben). Vergl. die D. R.-P. Nr. 80 652, 81 039, 85 387, 86 367, 88 949, 89 437, 89 998, 92 169, 93 109, 93 305, 94 280, 94 495, 97 933.

Diese haltbaren Diazo- resp. Tetrazoverbindungen werden namentlich aus *p*-Nitranilin, Benzidin und analogen Basen hergestellt.

Verhalten der Diazverbindungen (Tetrazoverbindungen) etc.

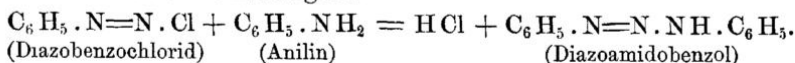
Die Diazverbindungen zeichnen sich durch eine grosse Reactionsfähigkeit und Zersetzlichkeit aus. Ihre Salze, weniger die Diazoamidverbindungen (s. u.), sind in fester Form meistens sehr explosiv und können im trockenen Zustande leicht durch Erhitzen, Schlag oder Stoss zum Explodiren gebracht werden. Letzteres geschieht mit grosser Heftigkeit, so dass beim Arbeiten mit grösseren Mengen fester, trockener Diazverbindungen die grösste Vorsicht geboten ist.

Die Salze der Diazverbindungen sind sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether löslich und können daher durch Zusatz dieser Flüssigkeiten zu den wässerigen Lösungen abgeschieden werden. Sie sind meistens krystallinisch und bilden weisse oder gelblich gefärbte Nadeln. Die Perbromide besitzen eine gelbe oder rothe Farbe. Die Diazoamidverbindungen sind meist gelb oder roth gefärbt und krystallinisch.

Mit Hülfe der Diazverbindungen kann man leicht die Umwandlung von primären Aminen in die entsprechenden Kohlen-

wasserstoffe ¹⁾, Halogenderivate ²⁾, Nitrile ³⁾, Nitrokörper ⁴⁾, Phenoläther ⁵⁾ und Phenole ⁶⁾ bewirken, indem man die Amidogruppe durch Wasserstoff, Halogenatome, die Cyangruppe CN, die Nitrogruppe oder den Wasserrest ersetzt. Die Diazoverbindungen sind daher bei der Entscheidung vonstellungsfragen in der aromatischen Reihe ein wichtiges Hilfsmittel und beanspruchen von jeher ein grosses, theoretisches Interesse. Reduktionsmittel ⁷⁾ verwandeln die Diazoverbindungen direct in Hydrazine; letztere können aber auch so erhalten werden, dass man die Diazoverbindungen zunächst in diaz-sulfosaure Salze, dann in hydrazinsulfosaure Salze verwandelt und letztere mit Salzsäure in Hydrazin und saures schwefelsaures Salz spaltet. Alkalien verwandeln die basischen Diazoverbindungen in die sauren Eigenschaften zeigenden Isodiazoverbindungen ⁸⁾.

Diazoverbindungen liefern in neutraler, alkalischer oder schwach saurer (essigsaurer) Lösung mit primären aromatischen Aminen Diazoamidoverbindungen:



¹⁾ a) Kochen der Diazoverbindung mit Aethylalkohol neben Aldehyd: Griess, Ann. (1866) 137, 67. b) Behandeln der Basen in Alkohol mit salpetriger Säure, resp. Natriumnitrit und Schwefelsäure, Aethylnitrit oder Amylnitrit. c) Alkalische Lösung von Zinnoxidulnatron: Friedländer, Ber. (1889) 22, 587. d) Indirect durch Ueberführung in Hydrazine und Oxydation derselben mit Kupfervitriol: Ber. (1885) 18, 90, 92, oder Eisenchlorid: Ber. (1885) 18, 786, Anm. — ²⁾ a) Chlor und Brom mit Kupferchlorur und Kupferbromür nach Sandmeyer, Ber. (1884) 17, 1633, 2650; (1890) 23, 1880; Angeli, Ber. (1891) 24c, 952; Erdmann, Ann. (1893) 272, 141; Kupferpulver: Gattermann, Ber. (1890) 23, 1218; (1892) 25, 1091, Anm.; Tobias, Ber. (1890) 23, 1628. b) Jod mit Jodkaliumlösung: Griess, Ann. (1866) 137, 76. — ³⁾ Mit Kaliumkupfercyanür nach Sandmeyer: Ber. (1884) 17, 2653; (1885) 18, 1492. — ⁴⁾ Sandmeyer, Ber. (1887) 20, 1494. — ⁵⁾ Kochen der Diazoverbindung — besonders höhere Homologe des Diazobenzols — mit Alkoholen; Einwirkung von Phenolen auf Diazoverbindungen: E. Wroblewsky, Zeitschr. (1870), N. F., 6, 164; Ber. (1884) 17, 2703; Hoffmeister, Ann. (1871) 159, 194; Fittica, Ber. 11, 1209; Hayduck, Ann. (1874) 172, 215; Zander, Ann. (1879) 198, 25; Brown, Ber. (1883) 16, 570; G. Schultz, Ber. (1884) 17, 468, 475; S. Haller, Ber. (1884) 17, 1887; A. W. Hofmann, Ber. (1884) 17, 1917; Ira Remsen, Ber. (1885) 18, 65. — ⁶⁾ Kochen der wässrigen Lösung: Griess, Ann. (1866) 137, 67. Bei dieser Reaction ist es für die Erzielung einer guten Ausbeute erforderlich, die Sulfate der Diazoverbindungen anzuwenden, auch scheint es manchmal geeignet, die zu kochende Lösung stark mit Schwefelsäure anzusäuern, wodurch Harzbildung vermieden wird. Die salpetersauren Salze der Diazoverbindungen liefern beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen Nitrophenole und sind daher für die Darstellung von Phenolen aus Diazoverbindungen nicht brauchbar. Neben den Phenolen entstehen die Aether derselben in kleiner Menge. — ⁷⁾ Siehe Hydrazine. — ⁸⁾ Schraube und Schmidt, Ber. (1894) 27, 514; Bamberger, Ber. (1894) 27, 679, 2582, 2939; Hantzsch, Ber. (1894) 27, 1702, 2968, (1895) 28, 444, 1218, 1734, 2002; (1897) 30, 71.

Mit tertiären Basen, bei denen das zur alkylirten Amidogruppe in Parastellung befindliche Kohlenstoffatom mit Wasserstoff vereinigt ist, werden mit Diazverbindungen Amidoazokörper erhalten.

Phenole reagiren in alkalischer Lösung auf Diazverbindungen¹⁾ und Diazoamidverbindungen²⁾, wenn das zur Hydroxylgruppe in Parastellung oder, wenn dieses besetzt ist, in Orthostellung befindliche Kohlenstoffatom mit Wasserstoff verbunden ist und liefern Oxyazoverbindungen. Auf der Darstellung zahlreicher technisch verwendbarer Oxyazoverbindungen und Amidoazoverbindungen, welche als Azofarbstoffe in den Handel kommen, beruht die technische Bedeutung der Diazverbindungen.

Aus der grossen Anzahl von Diazverbindungen werden im Folgenden einige Beispiele angeführt.

Salze des Diazobenzols.

Diazobenzolchlorid: $C_6H_5.N=N.Cl$, wird in der Technik vielfach zur Darstellung von Azofarbstoffen und von Phenylhydrazin aus Anilinsalz, Natriumnitrit und Salzsäure fabricirt. Da die Verbindung sehr leicht zersetzlich ist, so muss stark mit Eis gekühlt werden. Lösungen von Diazobenzolchlorid, welche auch zum Titriren öfters gebraucht werden, müssen kalt gehalten werden.

Festes Diazobenzolnitrat: $C_6H_5.N=N.NO_3$, sollte man nur in kleinen Mengen bereiten und trocknen. Man stellt es dar, indem man gasförmige, aus Salpetersäure und Arsenik bereitete salpetrige Säure unter starkem Abkühlen von aussen in einen Brei von salpetersaurem Anilin und Wasser bis zur Lösung und Geruch nach salpetriger Säure einleitet. Man giesst sodann in 3 Vol. Alkohol und fügt Aether hinzu, wobei das Salz sich in langen, weissen Nadeln abscheidet.

Das salpetersaure Diazobenzol ist sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Aether und Benzol. Aus der wasserigen Lösung wird es auf Zusatz einer genügenden Menge Alkohol und Aether in langen, weissen Nadeln abgeschieden. In trockenem Zustande kann es längere Zeit aufbewahrt werden, ohne dass es Zersetzung erleidet. Durch Schlag und Stoss, sowie beim Erhitzen explodirt es äusserst heftig. Beim Kochen mit Wasser liefert es Phenol, Stickstoff und Salpetersäure, sowie kleine Mengen von Nitrophenolen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Phenol entstehen. Mit pikrinsaurem Natrium oder Pikrinsäure geht es in das in Wasser, Alkohol, Benzol und Aether kaum lösliche, leicht zersetzliche Diazobenzolpikrat über.

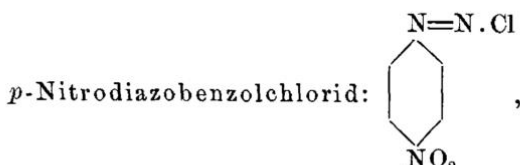
Festes Diazobenzolsulfat: $C_6H_5.N=N.SO_4H$, wird durch Versetzen einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Alkohol und Aether

¹⁾ Kekulé u. Hidegh. — ²⁾ Heumann u. Oeconomides, Ber. (1887) 20, 372, 904.

in weissen Nadeln erhalten. Es ist beständiger als das Nitrat. Im Uebrigen zeigt es ganz analoge Zersetzungserscheinungen.

Diazobenzolperbromid: $C_6H_5 \cdot N=N \cdot Br_2$ oder $C_6H_5 \cdot NBr-NBr \cdot Br$, entsteht bei der Einwirkung einer Lösung von Brom in starker Bromwasserstoffsäure auf eine wässrige Lösung von Diazobenzolnitrat oder Diazobenzolsulfat als ein braunrothes, bald erstarrendes Oel. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Alkohol kann es in gelben Blättern erhalten werden. Beim Kochen mit absolutem Alkohol oder bei der Destillation mit trockener Soda liefert es Brombenzol.

Diazobenzolplatinchlorid: $(C_6H_5 \cdot N=N \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$, wird beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit Platinchlorid und Salzsäure erhalten und bildet gelbe Prismen.



wird in grossen Mengen zur Darstellung von Azofarbstoffen, namentlich *p*-Nitranilinroth, ferner Orseilleersatz etc. hergestellt.

Darstellung. a) 14 g *p*-Nitranilin werden in 90 g Salzsäure von 12° B. (Mol.-Gew. 200) kochend gelöst. Man lässt abkühlen, verdünnt mit 600 g Wasser resp. Eis und diazotirt rasch¹⁾ mit 100 ccm Normalnitrit bei 10°.

b) Man bringt in einen mit Rührwerk versehenen Bottich 50 kg Salzsäure von 12° B., Eis und Wasser, so dass das Gesamtvolumen 175 Liter beträgt. Andererseits rührt man 14 kg *p*-Nitranilin mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 28 Liter Wasser an und lässt diese Mischung unter Umrühren in die Salzsäure einfließen. Bis zum Schlusse muss Nitrit im Ueberschuss sein. Nach dem Eintragen wird noch eine halbe Stunde gerührt; man lässt absitzen und filtrirt.

c) $\frac{3}{4}$ kg *p*-Nitranilin (gepulvert) werden mit 3 Liter kaltem Wasser angerührt und alsdann mit 2400 ccm roher Salzsäure von 19° B. übergossen und unter öfterem Umrühren 10 Minuten stehen gelassen. Man giesst die Masse nun unter gutem Umrühren in 30 Liter kaltes Wasser, das sich in einem hohen Gefässe befindet (z. B. einem Steinguttopf oder einem Holzfass) und giebt dann auf einmal 410 g Nitrit, das in einer eben hinreichenden Menge Wasser gelöst ist, hinzu, rührt gut um und lässt unter zeitweiligem Umrühren eine halbe Stunde stehen. Die Flüssigkeit wird nach dieser Zeit klar sein. Von allenfalls darin herumschwimmenden gelben Partikelchen kann man sie durch Durchgiessen durch ein grobes Baumwolltuch befreien.

d) 69 g *p*-Nitranilin werden mit 200 ccm Salzsäure (ca. 20° B.) und 200 ccm Wasser kochend gelöst; zu der so erhaltenen Lösung werden 1 Liter kaltes Wasser und, nachdem sie völlig erkaltet, 500 g Eis gesetzt und als-

¹⁾ Bei langsamem Diazotiren des *p*-Nitranilins entsteht die als Niederschlag sich abscheidende Diazoamidoverbindung.

dann wird mit 250 ccm Doppelnormalnitritletung diazotirt; auch kann das *p*-Nitranilin in der Weise gelöst werden, dass es mit 300 ccm lauwarmem Wasser übergossen wird und dann 75 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt werden. Die Flüssigkeit erwärmt sich alsdann von selbst genügend. Sie wird wie oben mit kaltem Wasser, Eis und Nitrit versetzt.

e) Zur Abscheidung des *p*-Nitrodiazobenzolchlorids in haltbarer, fester Form sind folgende Verfahren empfohlen worden.

Nach D. R.-P. Nr. 85387 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Bruning wird *p*-Nitranilin bei Gegenwart von viel Schwefelsäure diazotirt (auf 14 kg *p*-Nitranilin kommen 7 kg Nitrit und 17 kg Schwefelsäure von 66° B. zur Verwendung) und die filtrirte Diazolösung in einem Vacuumapparate von Kupfer oder Blei bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Syrupconsistenz eingeeengt. Die Masse wird sodann mit der gleichen Gewichtsmenge an wasserfreiem Natriumsulfat oder gebranntem Alaun vermischt, wodurch sie die Gestalt eines trockenen Pulvers erhalten wird. Oder es werden der wie oben erhaltenen Diazolösung gleich 50 kg Natrium- bezw. 15 kg Thonerdesulfat hinzugesetzt und damit zur Trockne verdampft.

In analoger Weise können statt *p*-Nitranilin auch andere Basen, wie Nitrotoluidin, Benzidin, Dianisidin diazotirt und in haltbare Diazoverbindungen verwandelt werden.

Die Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse und Ad. Feer empfehlen in ihrem D. R.-P. Nr. 88949 das nitrobenzolsulfosaure und im D. R.-P. Nr. 94280 naphthalindisulfosaures *p*-Diazonitrobenzol als haltbare Diazoverbindung.

Paul Becker hat sich ein Patent (D. R.-P. Nr. 89998) auf die Darstellung von naphthalinsulfosaurem Diazonitrobenzol ertheilen lassen.

Nach dem D. R.-P. Nr. 93305 der Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer u. Co. wird das β_1 -naphthol- α_1 -sulfosaure Salz dargestellt, welches ein orangefarbiges Pulver bildet.

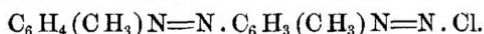
In dem Patente Nr. 94495 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Bruning wird Diazonitrobenzol mit Zinnsalzen unter Zusatz von Zinkresp. Thonerdesalzen und Abstumpfung des Säureüberschusses aus neutraler oder schwach saurer Lösung ausgefällt.

L. Cassella u. Co. stellen in ihrem D. R.-P. Nr. 97933 die Diazoverbindung aus *p*-Nitranilin in fester, bestandiger Form einfach in der Weise dar, dass sie *p*-Nitranilin in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure diazotiren und die überschüssige Säure durch Zusatz neutraler Sulfate binden. Sie geben folgendes Beispiel:

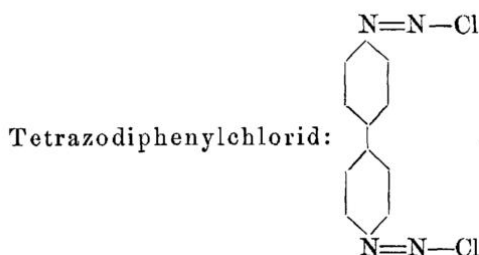
In 80 kg Schwefelsäure wird ein Strom salpetriger Säure so lange geleitet, bis 10 kg der letzteren absorbirt sind. Man trägt dann allmählich 30 kg *p*-Nitranilin unter Kühlung von aussen ein. Zu der klaren und farblosen Lösung der Diazoverbindung fügt man dann 120 kg calcinirtes Glaubersalz hinzu. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse. Sie wird dann in Stücke geschlagen und diese bilden direct das Handelsproduct. Es ist vollkommen klar löslich in Wasser und unempfindlich gegen Schlag oder Hitze.

Natronlauge führt das *p*-Nitrodiazobenzolchlorid in das Natronsalz des *p*-Nitrophenylnitrosamins über, woraus mit Säuren wieder *p*-Nitrodiazobenzolchlorid regenerirt wird.

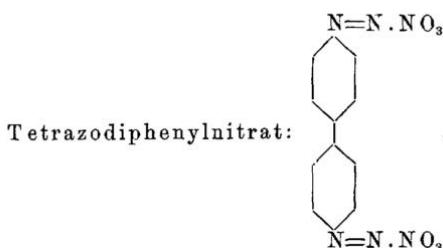
Diazoazotoluolchlorid:



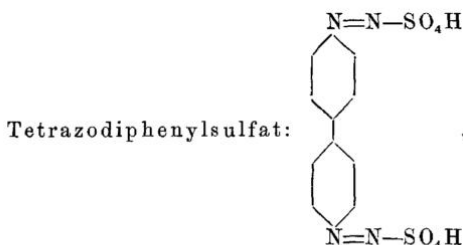
Darstellung. 260 g salzsaures Amidoazotoluol werden mit 1500 ccm Wasser und 200 ccm Salzsäure (22° B.) vermahlen, dann fügt man bei circa 15° C. 260 ccm Nitritlösung (290 g im Liter) zu und filtrirt nach 15 Minuten.



Darstellung. 180 g Benzidinbase werden mit 200 ccm Salzsäure (22° B.) und 1000 ccm kochendem Wasser gelöst, langsam abgekühlt und 2000 g Eis und 340 ccm Salzsäure (22° B.) zugesetzt. Dann fügt man bei 0 bis 5° C. 520 ccm Nitritlösung (290 g im Liter) zu und filtrirt.



erhält man ¹⁾ durch Behandeln der concentrirten wässerigen Lösung von Benzidinnitrat mit salpetriger Säure. Die von etwas brauner Materie abfiltrirte Lösung giebt nach Zusatz von starkem Alkohol und Aether weisse Krystalle, welche man durch Wiederlösen in wenig Wasser, Zusatz von Alkohol und Aether reinigt. Weisse oder schwach gelbliche Nadeln, die beim Erhitzen heftig explodiren und leicht in Wasser, schwerer in Alkohol sich lösen.



bildet weisse Nadeln, die aus dem Nitrat bei Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol sich ausscheiden. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und explodiren beim Erhitzen.

¹⁾ J. pr. Ch. 101, 91.