universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

Azoverbindungen

urn:nbn:at:at-ubi:2-3656

Salze. Das salzsaure Salz: $C_6H_5 . N_2H_3 . HCl$, ist leicht in heissem, etwas schwerer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in feinen, seideglänzenden Blättchen. Sulfat: $(C_6H_5 . N_2H_3)_2H_2SO_4$, und Nitrat: $C_6H_5 . N_2H_3 . HNO_3$, bilden ebenfalls Blättchen.

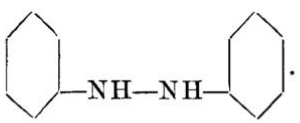
Azoverbindungen.

Während in den Diazoverbindungen die Gruppe —N=N— nur mit einem Kohlenwasserstoffreste verbunden ist, enthalten die einfachsten Azokörper, die Azokohlenwasserstoffe, zwei solcher Reste. Sie entstehen durch alkalische Reduction von Nitrokörpern, wobei als Zwischenproducte Azoxykörper, für welche die Gruppe —N——N— charakteristisch ist, auftreten. Durch weitere Reduction gehen die Azokohlenwasserstoffe in die Hydrazokörper über, bei welcher die Gruppe —HN—NH— zwei Kohlenwasserstoffreste verbindet. Azokohlenwasserstoffe entstehen auch umgekehrt durch Oxydation der Hydrazokörper oder auch durch Oxydation primärer Amine in Gegenwart von Alkalien.

Substituirte Azokohlenwasserstoffe und zwar deren Amido- und Hydroxylderivate entstehen, wie oben bei den Diazoverbindungen auseinandergesetzt wurde, durch Einwirkung der letzteren auf aromatische Amine und Phenole.

Von den Azo-, Azoxy- und Hydrazokohlenwasserstoffen haben technisch nur das Hydrazobenzol und *o*-Hydrazotoluol Interesse.

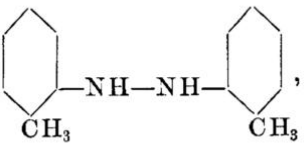
Von den Amidoazoverbindungen sind die als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe dienenden Substanzen hier beschrieben. Die als Farbstoffe dienenden Amido- und Oxyazokörper siehe unter Azofarbstoffe.

Hydrazobenzol:  .

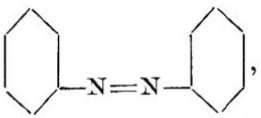
Darstellung siehe S. 93.

Das Hydrazobenzol ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet weisse, bei 131° schmelzende Blättchen, die schon an der Luft, namentlich in feuchtem Zustande, in Azobenzol übergehen. Bei der trockenen Destillation wird es in Anilin und Azobenzol verwandelt. Essigsäureanhydrid liefert beim Kochen das bei 105° schmelzende Diacetylhydrazobenzol: $C_{12}H_{10}N_2 . (C_2H_3O)_2$. In der Kälte entsteht das bei 159° schmelzende Monoacetylhydrazobenzol. Mit Säuren erfährt das Hydrazobenzol eine moleculare

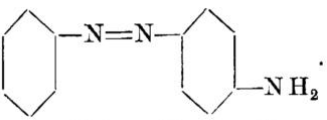
Umlagerung und geht in ein Gemenge von zwei mit ihm isomeren Diamidodiphenylen: $\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$ (Benzidin und β-Diamidodiphenyl), und *o*-Amidodiphenylamin über.

o-Hydrazotoluol:  ,

entsteht durch alkalische Reduction des *o*-Nitrotoluols (siehe S. 95) und bildet Blättchen. Durch Säuren wird es der Hauptsache nach in *o*-Tolidin umgewandelt.

Azobenzol:  ,

in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, gelbrothe, bei 68° schmelzende Krystalle. Siedep. 393°.

Amidoazobenzol: $C_{12}H_{11}N_3 =$  .

Von den drei der Theorie nach möglichen Monoamidoazobenzolen ist bisher nur die Paraverbindung dargestellt worden, deren salzsaures oder oxalsaures Salz auch früher unter dem Namen Anilingelb — und zwar zuerst von Simpson, Maule und Nicholson — in den Handel gebracht wurde. Mène hatte die Substanz zuerst (1861) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin erhalten. Im folgenden Jahre beobachtete Griess ihre Bildung bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung. C. A. Martius und P. Griess wiesen dann später nach, dass beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte alkoholische Lösung von Anilin Diazoamidobenzol: $C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5$, gebildet wird, während bei Anwendung einer schwach erwärmten Lösung das isomere Amidoazobenzol (auch Amidodiphenylimid genannt): $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2$, entsteht. Kekulé zeigte hierauf, dass die Bildung des Amidoazobenzols in der Weise zu interpretiren ist, dass das anfänglich entstandene Diazoamidobenzol: $C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5$, bei Gegenwart von salzsaurem Anilin in das isomere Amidoazobenzol: $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2$, übergeht. Hierbei „wird der im Diazoamidobenzol vorhandene, durch

Vermittelung des Stickstoffs gebundene Anilinrest: $NH.C_6H_5$, durch das eintretende Anilinsalz verdrängt; ein gleich zusammengesetzter Anilinrest tritt jetzt durch Vermittelung des Kohlenstoffs mit den zwei vereinigten Stickstoffatomen in Bindung. Zur Umwandlung des Diazoamidobenzols in das isomere Amidoazobenzol ist also die Anwesenheit eines Anilinsalzes nöthig; aber es wird stets eine dem verbrauchten Anilinsalz gleich grosse Menge in Freiheit gesetzt, und es erklärt sich so, dass eine kleine Menge von Anilinsalz eine grosse Menge von Diazoamidobenzol in das isomere Amidoazobenzol umzuwandeln im Stande ist".

R. J. Friswell und A. G. Green führen die Umwandlung des Diazoamidobenzols in das Amidoazobenzol lediglich darauf zurück, dass das erstere durch Salzsäure in Diazobenzol und Anilin gespalten wird, und dass diese beiden Componenten alsdann unter veränderten Umständen (höhere Temperatur, Gegenwart von Salzsäure) zu Amidoazobenzol zusammentreten.

Auf der Umwandlung des Diazoamidobenzols beruht die Darstellung des letzteren im Grossen. Bereits in dem englischen Patent Nr. 3307, welches im Jahre 1863 ertheilt wurde, führen Dale und Caro die jetzt übliche Darstellungsmethode an, welche darauf beruht, dass Diazoamidobenzol in einer Lösung von Anilin bei erhöhter Temperatur (30 bis 40°) mit salzsaurem Anilin in Reaction gebracht wird. Genauere Angaben finden sich in einem deutschen Patent Nr. 4186 von Grässler und in einer Arbeit von Städel und Bauer.

Als Nebenproducte bei der Darstellung des Amidoazobenzols entstehen in geringer Menge nach Gattermann und Wichmann ein Azimid, $C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle N.C_6H_5$ — wohl aus *o*-Amidoazobenzol sich bildend —, und *p*-Amidodiphenyl.

Darstellung. Man verfährt im Grossen nach den beiden von Stadel und Bauer[1]) gegebenen Methoden.

a) Aus Diazoamidobenzol. Das nach dem oben (S. 130) beschriebenen Verfahren dargestellte Diazoamidobenzol wird in der doppelten bis dreifachen Gewichtsmenge Anilin gelöst, die Losung bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa dem zehnten Theile des Gewichtes des Diazoamidobenzols an Anilinchlorhydrat vermischt und alsdann etwa eine Stunde lang auf höchstens 40° erwarmt. Nach 24stündigem Stehen der Masse bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umwandlung beendet. Man giebt nun die zur Bindung des freien Anilins erforderliche Menge Salzsäure langsam zu, wobei beträchtliche Warmeentwickelung zu vermeiden ist, und scheidet so das Amidoazobenzol in reinem Zustande aus, oder man mischt rasch mit etwas mehr als der zur

[1]) Ber. (1886) 19, 1953.

Bindung sowohl des freien Anilins, als auch des berechneten Amidoazobenzols erforderlichen Menge starker Salzsäure und lässt die heiss gewordene Flussigkeit erkalten. Es scheidet sich das Amidoazobenzolchlorhydrat in schönen Krystallchen aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das zur Lösung verwendete Anilin lasst sich aus der Mutterlauge vollstandig wiedergewinnen.

b) Aus Anilin direct. 1 Mol. salzsaures Anilin wird in etwa 5 bis 6 Mol. Anilin gelöst und hierauf bei einer Temperatur zwischen 30 und 40° mit einer concentrirten Lösung von etwas weniger als 1 Mol. Natriumnitrit versetzt, die Masse alsdann noch etwa eine bis zwei Stunden bei einer Temperatur von 40°, dann etwa 12 Stunden bei gewohnlicher Temperatur sich selbst uberlassen, hierauf mit einer zur Bindung des Amidoazobenzols und uberschüssigen Anilins ausreichenden Menge starker Salzsaure versetzt. Die nicht uber 70° warm gewordene Flüssigkeit scheidet beim Erkalten die nahezu theoretische Menge reinen Amidoazobenzolchlorhydrats ab.

Das Amidoazobenzol ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol oder Aether löslich und bildet aus Alkohol rothgelbe rhombische Nadeln oder Prismen, die bei 127,4° schmelzen und höher erhitzt unzersetzt destilliren. Von Zinn oder Zinkstaub und Salzsäure wird das Amidoazobenzol in ein Gemenge von Anilin und Paraphenylendiamin verwandelt. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure geht es in Chinon über. Salpetrige Säure verwandelt Amidoazobenzol in eine Diazoverbindung (Kekulé), welche sich gegen Wasser, Alkohol, Phenole, Amine, Jodwasserstoff etc. analog wie Diazobenzol verhält; z. B. entsteht beim Kochen mit Alkohol Azobenzol, mit Anilin wird ein Amidoazokörper:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NH_2,$$

gebildet, welcher wieder eine Diazoverbindung liefert. Von den aus der Diazoverbindung des Amidoazobenzols, resp. dessen Sulfosäuren mit Phenolen entstehenden Farbstoffen (Tetrazofarbstoffen) werden einige (z. B. Biebricher Scharlach) in der Färberei benutzt.

Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure lösen das Amidoazobenzol mit brauner Farbe auf; auf Zusatz von Wasser entsteht eine rothe Lösung. Von rauchender Schwefelsäure wird es in eine Mono- und eine Disulfosäure (Säuregelb) umgewandelt, welche direct in der Färberei oder zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet werden. Rauchende Salpetersäure löst das Amidoazobenzol mit rother Farbe auf. Beim Stehen wird die Lösung gelb unter Bildung eines Nitrokörpers, welcher auf Zusatz von Wasser in gelbbraunen Flocken sich abscheidet. Essigsäureanhydrid verwandelt das Amidoazobenzol in das bei 143° schmelzende Acetylamidoazobenzol. Wird Amidoazobenzol längere Zeit mit Salzsäure gekocht, so entstehen gechlorte Hydrochinone, Anilin, Ammoniak und *p*-Phenylendiamin. Durch Jodmethyl oder Jodäthyl werden Methyl- und Aethylderivate des Amidoazobenzols gebildet.

Anilin und Amidoazobenzol wirken selbst beim Erhitzen des Gemenges beider Substanzen auf 200° nicht auf einander ein. Salzsaures Amidoazobenzol liefert mit Anilin bereits bei 160° Indulin. Ein ähnlicher Farbstoff wird mit Phenol gebildet.

Salze. Das Amidoazobenzol ist eine sehr schwache, einsaurige Base, deren in Lösung meist roth, in festem Zustande stahlblau gefarbte Salze durch Wasser leicht Zersetzung erleiden, aus sauren Losungen jedoch umkrystallisirt werden können. Das Nitrat: $C_{12}H_{11}N_3 . HNO_3$, ist die löslichste Verbindung, das Sulfat und das Oxalat sind kaum in siedendem Alkohol löslich. Das Chlorhydrat: $C_{12}H_{12}N_3Cl$, ist wenig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol löslich; aus der schwach angesauerten, kochend gesättigten Losung bildet es beim langsamen Erkalten ziemlich lange, blauviolette, glänzende Nadeln.

Verwendung. Das Amidoazobenzol wurde früher eine kurze Zeit als gelber Farbstoff (Anilingelb) benutzt. Da seine Salze jedoch in wässeriger Lösung Zersetzung erleiden und die freie Base schon bei gewöhnlicher, leichter bei erhöhter Temperatur (z. B. beim Dämpfen der damit bedruckten oder gefärbten Zeuge) sich verflüchtigt, so wird es heute in der Färberei nicht mehr angewendet. Dagegen dient es in grossen Massen zur Darstellung von Sulfosäuren (Echtgelb), Disazofarbstoffen und Indulinen.

Amidoazotoluol (*o*-Toluidinazo-*o*-toluidin):

$$C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[2]\,CH_3 \\ [1]\,N{=}N\,[1] \\ NH_2\,[4] \\ CH_3\,[3]\end{matrix}\right\}C_6H_3,$$

entsteht nach Nietzki[1]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Toluidin.

Darstellung. Bei der Bereitung des Amidoazotoluols verfahrt man in ganz derselben Weise wie bei der Darstellung des Amidoazobenzols, indem man eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem Natron in ein Gemenge von salzsaurem *o*-Toluidin und *o*-Toluidin einlaufen lässt.

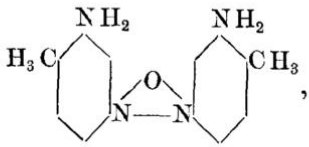
Die Base ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet gelbe, goldglänzende Blättchen oder Tafeln, oder dicke, rothe Prismen mit blauem Flächenschimmer, welche bei 100° schmelzen. Von Zinn und Salzsäure oder von Zinkstaub oder Eisen und Salzsäure oder Schwefelsäure wird sie in ein Gemenge von *o*-Toluidin und γ-Toluylendiamin übergeführt.

Das salzsaure Salz: $C_{14}H_{15}N_3 . HCl$, ist ziemlich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol löslich und bildet dunne, langgestreckte Täfelchen. Das ziemlich beständige Platindoppelsalz: $(C_{14}H_{15}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet

[1]) Ber. (1877) 10, 662.

dunne, braune Täfelchen. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser schwer löslich.

Das Amidoazotoluol dient zum Färben von Kunstbutter, zur Darstellung von Azofarbstoffen und Safranin.

Diamidoazoxytoluol:  ,

wird nach D. R.-P. Nr. 44045 durch Reduction des bei 107° schmelzenden Nitrotoluidins mit Zinkstaub und Natronlauge dargestellt. Dabei wird in der Weise verfahren, dass einer kochenden Lösung von 15,2 kg Nitrotoluidin in ungefähr 1200 Liter Wasser und 144 kg Aetznatronlauge von 36° B. in kleinen Mengen 19 kg Zinkstaub hinzugesetzt werden. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, welchen man durch Krystallisation aus mit Salzsäure vermischtem Wasser reinigt.

Die so erhaltene Base dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Amidoazoxylole[1]).

Aus den sechs Xylidinen entstehen mit salpetriger Säure sechs Amidoazoxylole.

Mit diesen ist ein gemischtes Amidoazoxylol isomer, welches aus technischem Xylidin im Grossen dargestellt wird und welches sich durch Einwirkung von Diazoxylol aus *m*-Xylidin auf *p*-Xylidin bildet. Dieses

Amidoazo-α-meta-*p*-xylol: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\,N{=}N[4]\,C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]\,NH_2\\[2]\,CH_3\\[5]\,CH_3\end{matrix}\right.\\[2]\,CH_3\\[4]\,CH_3\end{matrix}\right.$,

krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in rothen, bei 110 bis 111° schmelzenden Blättchen.

Es dient zur Darstellung von Azofarbstoffen[2]).

Anilinazo-α-naphtylamin: $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.NH_2$, entsteht als Chlorhydrat bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine wässerige Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin. Die mit Ammoniak abgeschiedene Base bildet nach dem Umkrystallisiren rubinrothe Säulen oder Prismen, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen.

---

[1]) Nölting und Forel, Ber. (1885) **18**, 2668 ff. — [2]) Nietzki, Ber. (1880) **13**, 471.

Das schwefelsaure Salz: $(C_{16}H_{13}N_3)_2 . H_2SO_4$, krystallisirt mit 4 Mol. H_2O in mikroskopischen, sammetschwarzen Nadeln, welche sich in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter mit carmoisinrother Farbe lösen. In Aether ist es unlöslich. Das Nitrat bildet grasgrüne Prismen, die im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen. Es ist in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol löslich.

p-Phenylendiaminazonaphtylamin: $\begin{array}{c} C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ N \end{cases} \\ \| \\ C_{10}H_6 \begin{cases} N \\ NH_2 \end{cases} \end{array}$,

wird nach Meldola[1]) erhalten, wenn man das aus *p*-Diazonitrobenzol und α-Naphtylamin dargestellte *p*-Nitranilinazo-α-naphtylamin mit Schwefelnatrium reducirt.

Dieselbe Base entsteht auch, wenn man das Acetyl-*p*-phenylendiamin diazotirt, mit α-Naphtylamin combinirt und das Acetylphenylendiaminazo-α-naphtylamin mit Säuren oder Alkalien verseift.

Die Base ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in gelben, bei 169° schmelzenden Nadeln.

Sie dient zur Herstellung schwarzer Farbstoffe.

α-Amidoazonaphtalin: $C_{10}H_7[\alpha]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\alpha]NH_2$.

Diese dem Amidoazobenzol entsprechende Base der Naphtalinreihe wird bei der Einwirkung von salzsaurem α-Diazonaphtalin oder von α-Diazoamidonaphtalin auf α-Naphtylamin erhalten. Sie entsteht daher beim Einleiten von salpetriger Säure in eine warme alkoholische Lösung von α-Naphtylamin oder bei der Einwirkung von 2 Mol. salzsaurem α-Naphtylamin auf 1 Mol. Kaliumnitrit und 1 Mol. Aetzkali durch moleculare Umlagerung des anfänglich gebildeten Diazoamidonaphtalins.

Darstellung. Man löst $6^1/_2$ Thle. salzsaures α-Naphtylamin in der genügenden Menge warmen Wassers auf und versetzt die Lösung nach dem Erkalten mit einer Lösung von 1 Thl. Aetzkali und $1^1/_2$ Thln. Kaliumnitrit in Wasser. Das Amidoazonaphtalin scheidet sich in gelbbraunen Flocken aus, wird abfiltrirt, ausgewaschen und in Alkohol aufgelost. Man kocht die alkoholische Lösung und setzt Salzsäure hinzu, worauf das salzsaure Salz des Amidoazonaphtalins sich abscheidet. Dasselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und mit Alkali behandelt, um die Base in Freiheit zu setzen.

Das Amidoazonaphtalin (früher auch Azodinaphtylamin, Nitrosonaphtylin, Azonaphtylamin, Amidodinaphtylimid genannt) ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol, Benzol oder

[1]) Ber. (1884) **17**, Ref. 525; vergl. Paul, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, Heft 17.

Aether und krystallisirt in langen, rothen, bei 180° schmelzenden Nadeln. Zinn und Salzsäure reducirt es zu Naphtylamin und Naphtylendiamin. Benzoylchlorid erzeugt eine in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol oder Aether schwer lösliche Benzoylverbindung. Wird die Base mit salzsaurem oder essigsaurem α-Naphtylamin erhitzt, so entsteht Magdalaroth.

Mit Säuren liefert das Amidoazonaphtalin Salze, welche sich in Alkohol mit violetter Farbe auflösen.

Phenole.

Carbolsäure und homologe Verbindungen.

Carbolsäure, Phenol:

,

entdeckt 1834 von Runge im Steinkohlentheer und Carbolsäure genannt. Laurent stellte den Körper rein dar, analysirte ihn und nannte ihn Phenylhydrat oder Phenylsäure, Gerhardt gab ihm den Namen Phenol; er wurde auch als Phenylalkohol beschrieben.

Darstellung. 1. Aus Steinkohlentheer (siehe S. 32).

2. Aus Benzolsulfosäure. Man schmilzt 100 Thle. benzolsulfosaures Natrium mit 75 Thln. Aetznatron zuerst bei 300° und steigert dann die Temperatur auf 330°, bis die Schmelze dünnflussig wird. Die Ausbeute [1]) beträgt 80 bis 90 Proc. von dem angewendeten Benzol.

Lange, farblose, eigenthümlich campherartig riechende Prismen, welche bei 42° schmelzen; Siedep. 182°. Geringe Mengen von Wasser, Naphtalin, homologen Phenolen drücken den Schmelzpunkt bedeutend herab, so dass z. B. nur wenige Tropfen Wasser genügen, um eine grosse Menge Phenol zu verflüssigen. Es besitzt bei gewöhnlicher Temperatur das spec. Gew. 1,066 und ist in 15 Thln. Wasser löslich. Die Löslichkeit nimmt gegen 80° schnell zu, so dass bei 84° beide Flüssigkeiten in jedem Verhältniss mischbar sind. Von Alkohol und Aether wird es in jedem Verhältniss aufgenommen. Es ist leicht löslich in Olivenöl und Glycerin. Löst sich in Alkalien, Natronlauge, Kalilauge, Kalkwasser und bildet die entsprechenden Phenolate. Giebt auch durch Umsetzung des Phenolnatriums mit Quecksilberchlorid und Wismuthnitrat die in der Medicin angewendeten Präparate: Mercuriphenolat und Phenolwismuth.

---

[1]) Vergl. auch Degener, J. pr. Ch. (1878), N. F., 17, 394.