

164. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium
zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 27. April.)

XXVI. Zur Kenntniss des Azophenylens.

Die Verbindungen des Azophenylens mit den Halogenen und den Halogenhydrüren, deren ich neulich (diese Ber. VIII, 40) Erwähnung that, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Heusinger von Waldegg weiter untersucht.

Azophenylenchlorid $C_{12}H_8N_2Cl_3$. Leitet man in eine Auflösung von Azophenylen in absolutem Alkohol einige Zeit lang trockenes Chlorgas ein, so erfolgt die Ausscheidung eines prachtvoll rothen, krystallinischen Körpers; leider ist derselbe, wie schon damals erwähnt, kaum in vollständig reinem Zustande trocken zu erhalten. An der Luft, namentlich feuchter, färbt er sich unter Chlorentwicklung schnell wieder gelb, und auch, wenn man ihn nach raschem Abpressen zwischen Fliesspapier über Schwefelsäure zu trocknen versucht, tritt die gleiche Zersetzung unvermeidlich ein. Dass das aus ihm, besonders beim Behandeln mit Wasser schnell entstehende Derivat reines Azophenylen ist, war leicht zu constatiren (Schmelzp. $170-171^{\circ}C.$); der Nachweis aber, dass sich bei der Zersetzung freies Chlor abspaltet, ist, wenn man von dem Geruch absieht, nicht so einfach mit Sicherheit zu liefern. Wir hatten gehofft, durch Behandeln der rothen Krystalle mit verdünnter, wässriger Jodkaliumlösung, frei werdendes Jod nachweisen zu können; allein das gelingt nicht, weil dieses, wie es scheint, zugleich mit Jodkalium mit dem sich ausscheidenden Azophenylen in Verbindung tritt. Nur, wenn man das noch feuchte Azophenylenchlorid in ein Reagensröhrchen bringt und in dessen oberen Theil ein feuchtes Jodkaliumkleisterpapier hängt, dann ist nach kurzer Zeit an diesem eine Bläuung wahrzunehmen. Indigolösung wird durch Hineinbringen von Azophenylenchlorid sofort entfärbt.

Bei der leichten Zersetzbarkeit des Azophenylenchlorids kann es nicht auffallen, dass wir bei unseren Analysen keine genau stimmenden Resultate erzielen konnten; wir fanden

27.5 pCt. Cl und 28.5 pCt. Cl.

Die Formel $C_{12}H_8N_2Cl_2$ verlangt

28.0 pCt. Cl.

Jodwasserstoffsäures Azophenylen $C_{13}H_8N_2HJ$. Azophenylen wurde mit einem Ueberschuss einer conc. Jodwasserstoffsäure in Röhren eingeschmolzen und mehrere Tage auf etwa 120° erhitzt. Es war keine Spur einer Jodausscheidung erfolgt, dagegen hatten sich schöne, dunkelgrüne, nadelförmige Krystalle abgeschieden. Bei einem Versuche, dieselben durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen, erfolgte Zersetzung, indem sich Azophenylen ausschied und reiner

Jodwasserstoff in Lösung ging. Die direct gewonnene, durch Abpressen zwischen Filtrirpapier möglichst gereinigte Substanz, die aber immer noch sauer reagirte, zeigte bei der Analyse einen Jodgehalt von 43.8 pCt. J;

wenn dieser auch der Berechnung für die einfache Formel $C_{12}H_8N_2 \cdot HJ$ gegenüber, welche nur

41.2 pCt. J verlangt,

bedeutend zu hoch ausfiel, so kann doch kein Zweifel sein, namentlich unter Berücksichtigung der gleich zu beschreibenden Chlorwasserstoffverbindung, dass die Zusammensetzung der reinen Krystalle dieser Formel entspricht.

Bromwasserstoffsäures Azophenylen $C_{12}H_8N_2 \cdot HBr$. In conc. wässriger Bromwasserstoffsäure löst sich das Azophenylen beim Erwärmen leicht auf und, beim langsamen Eindunsten dieser Lösung scheiden sich schöne, bräunlich gefärbte Krystalle aus. Ihre Analyse ergab:

31.0 pCt. Br;

berechnet für $C_{12}H_8N_2 \cdot HBr$

30.6 pCt. Br.

Chlorwasserstoffsäures Azophenylen $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl$. Das Azophenylen wird von Salzsäure, selbst von verdünnter, beim Kochen in beträchtlicher Menge mit gelber Farbe aufgelöst und beim allmäligen Eindunsten dieser Lösung erhält man grosse, oft sehr schön ausgebildete, rhombische Tafeln und Säulen, die der Formel $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl$ entsprechen:

Gefunden: 16.14 pCt. Cl und 16.16 Cl

Berechnet: 16.39 pCt. Cl.

Auch diese Verbindung wird beim Behandeln mit warmem Wasser sofort unter Abscheidung von Azophenylen zerlegt, und wenn man die grossen Krystalle mit kaltem Wasser übergiesst, so kann man beobachten, wie sie allmälig ihre Durchsichtigkeit verlieren und nach und nach zu einem dichten Filz von kleinen Azophenylennädelchen zerfallen. In Salzsäure lösen sie sich unverändert mit gelber Farbe auf. Dass diese Verbindung wirklich als ein salzsaures Salz aufzufassen ist, beweist die Reaction, dass, wenn man ihre salzsaure Auflösung mit Platinchlorid versetzt, sofort die Auscheidung einer in kleinen, prachtvollen, goldglänzenden Nädelchen krystallisirenden Platindoppelverbindung erfolgt. Bei 100° getrocknet, liefert dieses Platinsalz 25.2 pCt. Pt, während die Formel $(C_{12}H_8N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$

25.55 pCt. Pt verlangt.

Ein entsprechendes Doppelsalz bildet das salzsaure Azophenylen mit Goldchlorid, das sich beim Vermischen der betreffenden Lösungen in Form eines schönen, gelben, kaum krystallinisch erscheinenden Niederschlags ausscheidet.

Gefunden 37.71 pCt. Au.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_8N_2 \cdot HClAuCl_3$ 37.88 pCt. Au.

Versetzt man eine kochende Auflösung von Azophenylen in Salzsäure mit einer conc. Quecksilberchloridlösung, so entsteht kein Niederschlag, aber beim Erkalten scheiden sich schöne, grosse Krystalle von bräunlicher Farbe aus, welche der Formel $(C_{12}H_8N_2 \cdot HCl)_2HgCl_2$ entsprechen.

Gefunden: 40.49 pCt. C, 20.26 pCt. Cl

Berechnet: 40.9 pCt. C, 20,45 pCt. Cl.

Unsere Versuche, beim Erhitzen mit Natronkalk, gleichzeitig mit der Chlorbestimmung die Quecksilberbestimmung zu vereinigen, gelangen nicht, weil zugleich mit dem Quecksilber immer nicht unbedeutliche Mengen von unverändertem Azophenylen mit in den Condensationapparat übergangen und beim Auflösen dieser sublimirten Masse in Salpetersäure ein Azophenylen-Quecksilberdoppelsalz lieferten, in welchem das Quecksilber nicht in einfacher Weise bestimmt werden konnte. — Das salzsaure Azophenylen-Quecksilberchlorid ist in verdünnter Salzsäure in der Kälte kaum löslich, beim Erhitzen löst es sich dagegen leicht und kann auf diese Weise unverändert umkrystallisirt werden. Aus seinen Lösungen wird durch Alkalien kein Quecksilber gefällt, sondern es entsteht ein weissgrauer Niederschlag, der wahrscheinlich eine Doppelverbindung des Azophenylens mit Quecksilberoxyd ist, wenigstens nach dem Auflösen in heisser Salzsäure wieder zu den ursprünglichen Krystallen führt.

Salpetersaures Azophenylen in fester Form darzustellen, ist uns nicht gelungen, selbst in verdünnter Salpetersäure löst sich das Azophenylen beim Kochen in nicht unbedeutlichen Mengen auf, aber beim Concentriren dieser Lösungen erhält man immer wieder nur unverändertes Azophenylen ausgeschieden. Wenn man dagegen eine solche salpetersaure Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder salpetersaures Silberoxyd versetzt, so erhält man prachtvoll krystallisirte Doppelsalze.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Azophenylen



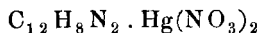
Dieses Salz krystallisirt in schönen, rubinrothen Krystallen und ist ziemlich beständig, es lässt sich wenigstens aus verdünnter, heisser Salpetersäure unverändert umkrystallisiren. Aus der salpetersauren Auflösung scheidet Schwefelwasserstoff kein Schwefelquecksilber ab, sondern es entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag, der alles Quecksilber in Verbindung mit der schon früher erwähnten grünen Base, dem Hydrodiazophenylen¹⁾ enthält, einer Base, die immer zu entstehen scheint, wenn Azophenylen oder eine seiner Verbindungen in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 10.

saurer Lösung mit reducirenden Substanzen behandelt wird. — Leider ist es uns nicht gelungen, diese interessante Doppelverbindung vollständig rein und frei von anhängender Salpetersäure zu erhalten, denn die mit aufs sorgfältigste getrockneter und gereinigter Substanz ausgeführten Analysen ergaben:

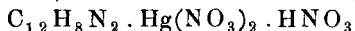
27.21 pCt. C, 40.32 pCt. HgO,

während die oben gegebene Formel:



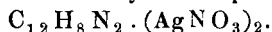
28.57 pCt. C und 42.85 pCt. HgO verlangt.

Eine Verbindung, die zur obigen Formel noch ein Molekül Salpetersäurehydrat enthält, also die Zusammensetzung



hatte, verlangte nur 25.4 pCt. C und 38.1 pCt. HgO. Wie man sieht, liegen die von uns gefundenen Zahlen zwischen beiden Berechnungen in der Mitte. Jedenfalls beweist unsere Bestimmung aufs Sicherste, dass in diesem Salze auf 12 Atome C genau 1 Atom Hg enthalten ist, denn für das Atomverhältniss 144 : 216 ($\text{C}_{12} : \text{HgO}$) berechnen sich auf 27.2 pCt. C 40.7 pCt. HgO.

Salpetersaures Silberoxyd - Azophenylen



Löst man Azophenylen in verdünnter Salpetersäure und setzt alsdann salpeteraures Silberoxyd zu, so entsteht ein schwerer, gelber Niederschlag, der sich in kochender Salpetersäure auflöst; aus dieser Lösung krystallisirt beim Erkalten das Doppelsalz in prachtvollen, goldglänzenden Plättchen aus. Das so gereinigte, zwischen Fliesspapier abgepresste und bei 100° getrocknete Salz, ergab bei der Analyse:

41.06 pCt. Ag, 28.0 pCt. C, 1.86 pCt. H.

Die obige Formel $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot (\text{AgNO}_3)_2$ verlangt:

41.53 pCt. Ag, 27.69 pCt. C, 1.57 pCt. H.

Beim raschen Erhitzen des trockenen Salzes tritt lebhaftes Verpuffen ein; durch Kochen mit Wasser erleidet die Verbindung Zersetzung; aus der salpetersauren Lösung fällt HCl Chlorsilber; durch Versetzen der Lösung in Salpetersäure mit überschüssigem Aetzkali entsteht ein Niederschlag, der aus Silberoxyd und Azophenylen besteht und beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure eine schöne, gelbe, unlösliche Verbindung, wahrscheinlich das entsprechende salzsaure Doppelsalz, liefert. Beim Kochen dieses Niederschlags mit Salzsäure wird Chlorsilber abgeschieden, während eine gelbe Auflösung von salzsaurem Azophenylen bleibt. Wir haben diese Verbindung noch nicht in hinreichender Menge erhalten, um eine genaue Untersuchung damit auszuführen.

Mit Zinnchlorür verbindet sich das salzsaure Azophenylen nicht, wie wir vermuthet hatten, zu einem Doppelsalz, sondern es entsteht, sobald die beiden Flüssigkeiten zusammengeworfen werden, ein volu-

minöser, tief grüner Niederschlag, der frei von Zinn, reines Hydrodiazophenylene zu sein scheint; er löst sich beim Kochen in Salzsäure mit tief dunkelgrüner Farbe auf und beim Erkalten erhält man schöne, grüne Krystallnadelchen eines salzsauren Salzes, welches mit Platinchlorid ein grünes Doppelsalz bildet. Nach Allem scheint in dem Behandeln des Azophenylens mit Salzsäure und Zinn die beste Methode gegeben zu sein, um Hydrodiazophenyleneverbindungen in reinem Zustande darzustellen.

Erhitzt man Azophenylene mit Phosphorsuperchlorid bis zum Schmelzen, so destillirt Phosphortrichlorid über, während ein rother Körper, der dem oben beschriebenen Azophenylenechlorid sehr ähnlich sieht, zurückbleibt; bringt man diesen aber mit Wasser zusammen, so spaltet er sich nicht in Chlor und Azophenylene, sondern es entsteht Salzsäure und ein gelbes, chlorhaltiges Produkt, das ein Gemenge verschiedener gechlorter Azophenylene ist. So weit unsere Versuche bis jetzt reichen, scheint es, dass man dieses Gemisch durch Auflösen in Alkohol und fractionirtes Fällen dieser Lösung mit Wasser in seine Componenten zerlegen kann; wenigstens ist es uns gelungen, auf diese Weise ein zweifach-gechlortes Azophenylene $C_{12}H_6Cl_2N_2$ mit dem Schmelzpunkt $144^{\circ}C.$ zu isoliren.

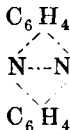
Gefunden: 57.64 pCt. C., 3.09 pCt. H

Berechnet für $C_{12}H_6Cl_2N_2$

57.83 pCt. C., 2.57 pCt. H.

Die nähere Untersuchung dieser gechlorten Produkte wird gegenwärtig fortgesetzt.

Durch die Fähigkeit, die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen einzugehen, unterscheidet sich das Azophenylene vom Azobenzol ganz wesentlich, und da diese Verschiedenheit der beiden Körper doch wohl jedenfalls auf die differente Bindungsart der in ihnen enthaltenen Stickstoffatome zurückzuführen ist, so erscheint für das Azophenylene die von mir zuerst aufgestellte Constructionsformel:



als die wahrscheinlichere. Ich lasse eben noch andere Versuchsreihen anstellen, von denen ich hoffe, dass sie weitere Belege für diese Auffassung liefern werden.

Freiburg i. B., den 23. April 1875.