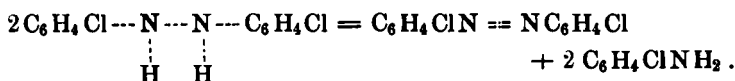


348. K. Heumann und Eug. Mentha: Ueber Monochlorazo- und -hydrazobenzol und das Verhalten des letzteren zu Säuren. (Eingegangen am 12. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie in einer Mittheilung von A. Calm und K. Heumann früher berichtet wurde (Diese Berichte XIII, 1180) lagert sich das symmetrische Paradichlorhydrazobenzol $C_6H_4Cl \cdots N \cdots N \cdots C_6H_4Cl$ beim



Kochen mit Säuren nicht in ein chlorirtes Diamidodiphenyl um, sondern spaltet sich nahezu quantitativ in Parachloranilin und Dichlorazobenzol:



Dieses auffallende Ergebniss ist darauf zurückzuführen, dass die Parastelle, welche bei der Umlagerung des Hydrazobenzols vorzugsweise zur Diphenylbildung dient (Hauptproduct der Umlagerung ist Benzidin, d. h. Para-diamidodiphenyl), im vorliegenden Fall nicht disponibel, sondern durch Chlor besetzt ist. [Ueber Bildung eines Diphenylderivates aus *p*-Dichlorazobenzol s. G. Schultz, diese Berichte XVII, 464.]

Es lag nun nahe zu prüfen, ob ein derartiges Verhalten auch dann eintritt, wenn ein nur einfach chlorirtes Hydrazobenzol, dessen Chloratom ebenfalls in der Parastellung zum Stickstoff sich befindet, mit Säuren behandelt wird.

Para-monochlorazobenzol.

Bis jetzt war kein Monochlor- oder Monobromhydrazobenzol bekannt, und ebenso wenig irgend ein einfach chlorirtes Azoxy- oder Azobenzol, welches in jene Verbindung hätte übergeführt werden können. Die Halogenderivate dieser Azokörper sind durch Reduction der entsprechenden Halogennitroverbindungen dargestellt worden, und 2 Atome des Haloid's sind daher die geringste Anzahl, welche im Molekül der so gewonnenen Azokörper enthalten sein können. (Brom giebt mit Azobenzol nach Werigo (Ann. Chem. Pharm. 165, S. 200) Tetra-bromazobenzol.) Monobromazoxybenzolsulfosaures Kalium erhielt Limpricht¹⁾ durch Oxydation von Bromamidobenzolsulfosäure.

Zur Herstellung eines Monochlorazokörpers lagen zwei Wege offen: Ersatz der Amidogruppe eines Amidoazokörpers oder der Hy-

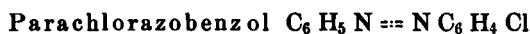
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1421.

droxylgruppe eines Oxyazokörpers durch Chlor. Da Kekulé und Hidegh (Diese Berichte III, 233), sowie Wallach (diese Berichte XVII, 395) aus Oxyazobenzol (Benzol-azo-Phenol) mit Phosphor-pentachlorid kein Monochlorazobenzol erhielten, sondern einen Körper von der Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2$, so bedienten wir uns des erst erwähnten Weges.

Die von Sandmeyer (diese Berichte XVII, 1633, 2558) angegebene, bei vielen Amidokörpern so schön zum Ziele führende Methode des Ersatzes des Amoniakrestes durch Chlor, welche auf der Einwirkung einer salzsauren Kupferchlorürlösung auf die Diazoverbindung beruht, erwies sich auch für amidirte Azokörper von Vortheil.

100 g salzsaures Para-Amidoazobenzol wurden zur Diazotirung mit 220 ccm concentrirter Salzsäure und 2 kg Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit, in welcher ein Theil des Salzes ungelöst schwamm, wurden 20 g Natriumnitrit in concentrirter Lösung allmählich zugefügt. Nach efnigem Stehen liess man die filtrirte Flüssigkeit in eine siedende Lösung von 40 g Kupferchlorür in 360 ccm concentrirter Salzsäure langsam einfliessen, unter fortwährendem Schütteln. Jeder einfliessende Tropfen der Lösung des Diazoazobenzolchlorids erzeugte einen braunschwarzen Niederschlag und lebhaft Stickgasentwicklung. Nachdem noch einige Zeit im Sieden erhalten worden war, wurde die Flüssigkeit filtrirt. Auf dem Filter blieb eine grauschwarze Masse, welche zur Entfernung unveränderten Amidoazobenzols mit concentrirter Salzsäure und zur Beseitigung phenolartiger Körper hierauf mit verdünnter Natronlauge behandelt wurde.

Durch Ausziehen mit heissem Alkohol und Reinigung der Lösung von Farbstoffen und Schmieren durch mehrmaliges Behandeln mit Thierkohle erhielt man gelbbraune Blättchen von schönem Diamantglanz, welche sich als das gewünschte



erwiesen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_9N_2Cl$	Gefunden
C	66.51	66.39 pCt.
H	4.16	4.41 »
N	12.93	— »
Cl	16.40	16.56 »

Para-Monochlorazobenzol schmilzt bei 88—89° und sublimirt in braungelben Nadeln. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem, auch leicht löslich in Aether und Benzol.

In concentrirter, warmer Salzsäure löst sich das Chlorazobenzol ein wenig mit gelblicher Farbe, nicht aber in verdünnten Säuren und in Alkalien. Rauchende Schwefelsäure führt es bei gelindem Erwärmen

in eine Monosulfosäure vom Schmelzpunkt 148° über, die schön krystallisirte Salze bildet. Rauchende Salpetersäure erzeugt einen bei 132.5° schmelzenden, in hellgelben Nadelchen krystallisirenden Nitro-körper.

Die Ausbeute an rein krystallisirtem Chlorazobenzol betrug 35 g, d. h. 38 pCt. der Theorie. Bei einem mit nur 20 g Amidoazobenzolchlorhydrat angestellten Versuch war die Ausbeute noch etwas besser.

Im Gegensatz zu der glatteren Reaction, welche nach Sandmeyer bei Anwendung von Anilin, Orthotoluidin, Phenylendiamin etc. stattfindet, ist das Verfahren bei der Gewinnung von Chlorazobenzol wohl deshalb weniger ausgiebig, weil salzsaures Amidoazobenzol weit schwerer löslich ist als jene Amine und deshalb mit viel verdünnterer Flüssigkeit gearbeitet werden muss, was wiederum die Zufügung eines grossen Salzsäureüberschusses nöthig macht, da anderenfalls das Kupferchlorür aus seiner salzsauren Lösung ausgeschieden wird und nicht zur Wirkung gelangt.

Was den Reactionsvorgang selbst betrifft, welcher bereits von Sandmeyer auf die Zwischenbildung einer organischen Kupferverbindung zurückgeführt wurde (Lellmann und Remy [Berl. Ber. XIX, 810] haben mittlerweile die Analyse des bei Anwendung von Diazonaphthalinbromid erhaltenen kupferhaltigen Niederschlages ausgeführt und die Formel $C_{10}H_7NNBr \cdot Cu_2Br_2$ gefunden), so mag erwähnt werden, dass wir durch Mischen der Lösung des Diazoazobenzolchlorids mit einer auf -8° abgekühlten salzsauren Kupferchlorürlösung einen kupferhaltigen, braunen Niederschlag erhielten, ohne dass Stickstoffentwicklung zu beobachten war. Der Niederschlag wurde mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen, bis kein Kupfer mehr in Lösung ging und dann über Schwefelsäure getrocknet. Hierbei trat schon eine Selbstzersetzung der erhaltenen Kupferverbindung ein, denn allmählich efflorescirten aus der dunklen Masse braungelbe Krystallnadeln von Monochlorazobenzol. Der Kupfergehalt der Masse, welche mit Wasser erhitzt starke Stickstoffentwicklung zeigte, wurde deshalb nur qualitativ constatirt.

Monochlor-para-hydrazobenzol.

Das erwähnte Chlorazobenzol wurde zur Ueberführung in den Hydrazokörper in Alkohol gelöst und in die Lösung Ammoniak und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die braune Flüssigkeit gab bei vorsichtigem Zusatz von so viel Wasser, dass die entstehende Trübung dauernd blieb, eine prachtvolle Krystallisation langer, weisser Krystallnadeln. Dieselben wurden mit Wasser ausgewaschen und zeigten den Schmelzpunkt $89-90^{\circ}$. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol oxydiren sie sich leicht unter Bräunung der Lösung und gehen an der Luft wieder in Chlorazobenzol über.

