

619. Eug. Mentha und K. Heumann: Ueber Derivate des Paramonochlorazobenzols.

(Eingegangen am 23. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie in unserer vorigen Mittheilung (Diese Berichte XIX, 1686) angegeben wurde, gelingt es nicht Monochlorparahydrazobenzol, durch Behandlung mit Säuren, in eine Diamidodiphenylverbindung umzulagern, da sofort Spaltung in Monochlorazobenzol, Anilin und Parachloranilin eintritt. Ein Versuch, auf dem schon von G. Schultz (Diese Berichte XVII, 464) eingeschlagenen Wege der Ueberführung von Azokörpern durch Zinnchlorür und Schwefelsäure in Diamidodiphenylderivate, ergab bei Anwendung auf Paramonochlorazobenzol in der That ein Diphenylderivat.

Zu diesem Zwecke wurde Monochlorazobenzol in Alkohol aufgelöst, und die Lösung mit Zinnchlorür und ein Paar Tropfen Schwefelsäure in der Kälte digerirt. Schon nach einer Stunde entstand ein weisses Zinndoppelsalz, welches in Wasser kaum löslich war. Nach Verjagen des Alkohols wurde das Ganze mit Wasser versetzt und das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Filtriren wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und die in Freiheit gesetzte Base mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten desselben blieb ein gelbes Oel zurück.

Zur Reinigung der erhaltenen Base wurde dieselbe in das salzsaure Salz übergeführt. Dieses krystallisirt in weissen, zu concentrischen Büscheln vereinigten Nadeln. Aus diesem wird durch Fällen mit Ammoniak die Base in Form eines hellgelben amorphen Pulvers erhalten, welches aber beim Filtriren, in Folge der leichten Oxydirbarkeit dieser chlorirten Diamidodiphenylbase, mehr oder weniger verharzt. Es gelang nicht, trotz Anwendung aller möglichen Krystallisationsmittel, die Base in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Einzig der Verdunstungsrückstand einer Chloroformlösung zeigte am Rande des Krystallisationsgefäßes kleine Nadelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt ziemlich niedrig, aber eine genaue Bestimmung desselben konnte nicht ausgeführt werden.

Ein Versuch, aus dem salzsauren Salz der Base ein Platindoppelsalz herzustellen, scheiterte an dem Umstand, dass die zunächst sich ausscheidenden Krystalle des Doppelsatzes alsbald durch das Platinchlorid oxydirt wurden. Es war daher unmöglich, das Doppelsalz rein zu erhalten, da es auch bei Wiederholung des Versuches, unter Anwendung alkoholischer Lösungen, sich ebenfalls als nicht stabil erwies und rasch oxydirt wurde.

Da weder die Base, noch ein Platindoppelsalz derselben rein zu erhalten waren, wurde eine Chlorbestimmung des salzsauren Salzes der Base, durch Glühen desselben mit gebranntem Kalk ausgeführt.

Gefunden	Ber. für	$C_6H_4NH_2$, 2 HCl
Cl 37.33 pCt.		$C_6H_3ClNH_2$	37.43 pCt.

Hätte die Wirkung des Zinnchlorürs in einer Spaltung der Azogruppe bestanden, so würden Anilin und Parachloranilin als Producte aufgetreten sein; dieselben konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

Die Bildung eines chlorirten Diamidodiphenyls durch Behandlung des Paramonochlorazobenzols mit saurer Zinnchlorürlösung beweist also, dass das hierbei im nascirenden Zustand vorübergehend auftretende Hydrazokörper sich gegen Säuren anders verhält als dieselbe Verbindung, wenn sie fertig gebildet mit Säuren zusammentrifft,

Im nascirenden Zustand lagert sie sich um, im fertig gebildeten spaltet sie sich in den Azokörper, Anilin und Parachloranilin.

Paramononitrochlorazobenzol, $C_6H_4NO_2N:NC_6H_4Cl$.

4 gr Chlorazobenzol wurden in der Kälte mit 60 gr rauchender Salpetersäure versetzt. Es entstand unter geringer Temperaturerhöhung ein Nitrokörper, welcher durch Ausfällen mit Wasser sich als gelbbrauner amorpher Niederschlag abschied. Zur Reinigung desselben wurde mit Alkohol und Thierkohle gekocht, worauf nach dem Erkalten sich hellgelbe Nadeln absonderten. Durch wiederholtes Auskrystallisiren aus Eisessig und Alkohol wurde der Körper rein erhalten.

Das Paramononitrochlorazobenzol stellt feine blassgelbe Nadeln dar, die den Schmelzpunkt 132.5° zeigen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol, aber schwer in kaltem und ziemlich leicht in Aether.

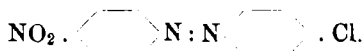
Die Chlorbestimmung gab folgende Zahlen:

Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2(NO_2)Cl$.
Cl 13.45 pCt.	13.57 pCt.

Um die Constitution dieses Nitroderivates des *p*-Monochlorazobenzols festzustellen, wurde ein Theil desselben mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure reduziert; nach einiger Zeit löste sich das Ganze farblos in der Zinnchlorürlösung auf. Die erhaltenen Basen wurden mittelst überschüssiger Natronlauge frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben überführten wir die Basen in ihre schwefelsauren Salze und trennten dieselben durch fractionirte Krystallisation aus Wasser. Es krystallisirte zuerst in kleinen Blättchen das schwefelsaure Salz einer Base, welche durch ihren Chlorgehalt und den Schmelzpunkt $70-71^\circ$ als Parachloranilin erkannt wurde. Aus dem leichter löslichen Salz wurde ebenfalls die Base ausgeschieden. Sie krystallisirte aus Aether in kleinen

sublimirbaren Tafeln, die den Schmelzpunkt 140° und alle übrigen Eigenschaften von Paraphenylendiamin zeigten.

Es war also beim Behandeln des Nitrochlorazobenzols mit Zinnchlorürlösung, ausser der Spaltung der Azogruppe noch eine Reduction der Nitrogruppe eingetreten. Die Constitution dieses Mononitroderivates ist demnach folgende:



Die Neigung substituierender Elemente im Azobenzol die Parastelle zur Azogruppe einzunehmen zeigt sich also auch hier, indem die Nitrogruppe in den noch nicht chlorirten Benzolrest eintritt, dessen Parastelle noch frei war.

Parachlorazobenzolmonosulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{HN}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

4 g Chlorazobenzol wurden mit 90 g 10procentiger rauchender Schwefelsäure übergossen, und die Temperatur während kurzer Zeit auf $60\text{--}70^{\circ}$ gebracht, bis nach vollständigem Verschwinden der braunen Blättchen sich eine Probe in Wasser klar auflöste. Die rothbraune Flüssigkeit versetzten wir dann mit so viel Wasser, dass die entstehende fleischfarbige Trübung dauernd blieb. Nach einigem Stehen wurde die überschüssige Schwefelsäure abfiltrirt, die Sulfosäure in Wasser aufgelöst und aus diesem Lösungsmittel mehrmals umkrystallisirt.

Die freie Sulfosäure krystallisirt in schönen braunen Nadeln, die den constanten Schmelzpunkt 148° zeigen, und in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Analog der Benzolsulfosäure vermag sie, in Folge der geringen Löslichkeit ihrer Salze, Chloride und Nitrate der Erdalkalimetalle, ja sogar der Alkalimetalle zu zersetzen.

Die Analyse stimmt auf eine Monosulfosäure:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{SO}_3\text{H})\text{Cl}$
S	10.71	10.79 pCt.
Cl	11.04	11.07 „

Um die Stellung der Sulfogruppe zu bestimmen, wurde wiederum, wie bei dem Nitrochlorazobenzol, die freie Sulfosäure mit Zinnchlorürlösung reducirt, um die Azogruppe zu spalten. Es entstand dabei ein in der salzsauren Lösung sich ausscheidender weisser Körper, welcher von der Lösung abfiltrirt wurde.

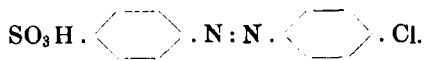
Dieser Körper, welcher entweder eine Amidobenzolsulfosäure oder eine Chloramidobenzolsulfosäure sein konnte, war in Wasser sehr schwer löslich und in Alkohol und Aether unlöslich. Er wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildete schöne rhombische chlorfreie Täfelchen, welche sich beim Erhitzen auf 220° zersetzten und an der Luft rasch verwitterten. Ihre Salze sind alle schön kry-

stallisirt, und sie zeigt sämmtliche Eigenschaften der Paraamidobenzolsulfonsäure oder Sulfanilsäure.

Aus der Zinnchlorürlösung wurde durch Natronlauge eine Base frei gemacht, welche aus Aether in kleinen mikroskopischen Rhomboëdern krystallisirte, und welche durch den Schmelzpunkt 70—71° und ihren Chlorgehalt wiederum als Parachloranilin erkannt wurde.

Wie zu erwarten war, ist hiemit bewiesen, dass die Sulfogruppe in der Monochlorazobenzolsulfosäure den gleichen Platz eingenommen hat wie die Nitrogruppe in dem Mononitrochlorazobenzol.

Die Constitution dieser Sulfosäure ist demnach wie folgt anzusehen:



Natriumsalz.

Aus der wässerigen Lösung der freien Säure erhält man durch Neutralisiren mit reiner Natronlauge oder reiner Soda das Natriumsalz, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer, dagegen in heissem Wasser, wie auch in Alkohol leichter löslich ist.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es in Form von grossen orangegelben perlmutterglänzenden Blättchen, oder kleinen Nadeln, welche krystallwasserfrei sind.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}(\text{SO}_3\text{Na})$
Na	7.30	7.22 pCt.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde aus der freien Säure erhalten, durch Versetzen ihrer wässerigen Lösung mit Chlorbaryum. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Form von fleischfarbigen krystallwasserfreien glänzenden Nadeln. Das Salz wurde bei 130° getrocknet und der Analyse unterworfen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$
Ba	18.91	18.86 pCt.

Es wurden noch folgende Metallsalze dargestellt, aber nicht analysirt: Die Salze von Kalium, Magnesium, Calcium, Silber, Eisen und Chrom bilden weisse, bis dunkelgelbe Nadeln; das Kupfersalz dagegen krystallisirt in schönen grünen Blättchen. Alle sind in Wasser sehr schwer löslich.

Paramonochlorazobenzolsulfochlorid.

Das Sulfochlorid wurde nach bekamter Methode durch Zusammenreiben des bei 120° getrockneten Natriumsalzes der Monosulfosäure

mit etwas mehr als der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid darzustellen versucht. In der Kälte trat noch keine Reaction ein; auf dem Wasserbade ebenfalls nicht, sondern erst bei höherer Temperatur. Es war daher schliesslich ein ziemlich grosser Ueberschuss von Phosphorpentachlorid nöthig, weil dasselbe bis zum Anfang der Reaction in erheblich grosser Menge wegsublimirte.

Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit wenig Wasser versetzt und hierauf das Sulfochlorid mit Aether aufgenommen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus der ätherischen Lösung krystallisirte der reine Körper in Form von schönen, glänzenden, rothen Prismen, welche in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°. Durch Kochen mit Wasser bildet sich die freie Sulfosäure zurück.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2Cl(SO_2Cl)$
Cl	22.48	22.54 pCt.

Paramonochlorazobenzolsulfamid.

Das Sulfochlorid wurde in Aether aufgelöst und in die rothe Lösung trockenes Ammoniakgas in Ueberschuss eingeleitet; die Lösung färbte sich nach und nach gelb, und es schieden sich allmählig gelbbraune Kryställchen aus. Nach Verdunsten des Aethers wurde das Product einige Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Das reine Sulfamid krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 211°. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, dagegen leichter in heissem.

Die Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2Cl(SO_2NH_2)$
Cl	12.05	12.02 pCt.

Eine spätere Mittheilung wird über ein Homolog des Paramonochlorazobenzols, sowie über ein Monocyanid und eine Paramonocarbon-säure des Azobenzols berichten.

Zürich, techn.-chem. Laborat. des Polytechnikums.