

## 166. J. T. Hewitt: Halogenisirte Benzolazophenole.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. April.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> über Monochlorbenzolazophenole habe ich gezeigt, dass die Ortho- und Metachlorverbindungen je in zwei Formen auftreten können, das Parachlorbenzolazophenol jedoch nur in der schon vor längerer Zeit von Henmann und Oeconomides beschriebenen<sup>2)</sup>. Leider bin ich durch ein Versehen zu einem Irrthum geführt, das gelbe Ortho- und das violette Metachlorbenzolazophenol enthalten je ein halbes Molekül Wasser. Dieser Fehler rührt von dem graduellen Farben-Umschlag des Orthochlorbenzolazophenols aus Gelb in Roth her; wenn man eine alkoholische Lösung dieser Substanz mit Wasser versetzt, so scheidet sich dieselbe zunächst in hellgelben flachen Nadeln aus. Beim schnellen Erhitzen erweichen diese gegen 74° und schmelzen vollständig zwischen 80° und 85°, erhitzt man die Substanz jedoch nur auf 70°, so erleidet sie einen Farbenwechsel in roth und schmilzt jetzt bei 96°. Das Metachlorbenzolazophenol scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung auf Wasserzusatz in kleinen dunkelvioletten Nadeln ab, welche nicht schmelzen, sondern gegen 80° hellgelb werden<sup>3)</sup>. Da der Farbenunterschied in diesem Falle sehr scharf ist, liess sich bei diesem Körper die Differenz in der Zusammensetzung der beiden Formen feststellen; bei der Verbrennung des violetten wurde der Kohlenstoffgehalt immer ein wenig zu niedrig, der Wasserstoff dagegen etwas zu hoch gefunden. Dies hat mich veranlasst, die halogenisirten Benzolazophenole weiter zu untersuchen, meine Ergebnisse haben mich überzeugt, dass in beiden Fällen die gelbe Ortho- bezw. die violette Metaverbindung aus rothem Ortho- bezw. gelbem Metachlorbenzolazophenol und einem halben Molekül Wasser bestehen.

Den Körper, welchen man aus einer alkoholischen oder essigsauren Lösung des Orthochlorbenzolazophenols durch Versetzen mit Wasser erhält, wurde auf Thon gepresst, fein pulverisirt und an der Luft getrocknet. Bei der Analyse gab der Körper folgende Resultate.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}Cl_2N_4O_3$ .

	Procente: C 59.63,	H 4.14,	Cl 14.70,	N 11.59.
Gef.	» » 60.25, 60.05,	» 4.17, 3.92,	» — » —	
Früher »	» » 62.16,	» 3.98	» 15.25, » 12.38.	

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2975.<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 906.<sup>3)</sup> In meiner ersten Untersuchung habe ich nur eine Stickstoffbestimmung der Metaverbindung gemacht, die Differenz des Stickstoffgehalts zwischen der violetten und gelben Form ist nur eine geringe.Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}Cl_2N_4O_3$  Procente N 11.59.» »  $C_{12}H_9ClN_2O$  » » 12.04.

Gef. » » 12.1.

Die Substanz verliert ihr Wasser beim Stehen im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure, sowie durch Erhitzen auf 70°.

Wasserbestimmung: Ber. für  $C_{12}H_9ClN_2O, \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  3.74.

Gef. » » 3.61.

Das wasserfreie Orthochlorbenzolazophenol wurde wieder analysirt und gab für die Zusammensetzung  $C_{12}H_9ClN_2O$  stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: C 61.93, H 3.88, Cl 15.27, N 12.04.

Gef. » » 61.29, » 3.99, » 15.22, » —

Früher » » » 62.07, » 3.81, » 15.53, » 12.85

Die Moleculargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode wurde in Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt.

Ber. 232.5. Gef. 219, 220, 220.

Die gelbe wasserhaltige Verbindung gab in Phenollösung folgende Zahlen:

Ber. für  $C_{24}H_{20}Cl_2N_4O_3$ : 483.

Gef.: 121, 122.

Es scheint daher, dass beim Lösen in Phenol der Complex  $(C_{12}H_9ClN_2O)_2 \cdot H_2O$  dissociirt wird.

Das Acetat und das Benzoat sind schon von mir beschrieben, ich habe jetzt folgende Verbindungen hergestellt.

**Benzolsulfonat.** Wird eine alkalische Lösung des Azophenols mit Benzolsulfochlorid geschüttelt, so scheidet sich das Orthochlorbenzolazophenylbenzolsulfonat zunächst aus. Der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol gewaschen und aus kochendem Spiritus umkrystallisirt. Orange Prismen, Schmp. 74°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}ClN_2SO_3$ .

Procente: N 7.52.

Gef. » » 7.11.

**Baryumsalz.** Versetzt man eine Lösung des Phenols in der berechneten Menge Kali mit Baryumchlorid, so scheidet sich ein orange gefärbter Niederschlag ab. Aus viel heissem Wasser krystallisirt das Salz in schönen hellgelben Nadeln, welche Krystallwasser enthalten.

Wasserbestimmung:  $Ba(C_{12}H_9ClN_2O)_2 \cdot 4H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.71.

Gef. » » 10.75.

Analyse des wasserfreien Salzes:

Ber. Procente: Ba 22.83.

Gef. » » 22.43.

Ausserdem erzeugt die alkalische Lösung des Phenols folgende Fällungen: mit Silbernitrat einen dunkelrothen Niederschlag, Mercuronitrat blassrothen, Mercurichlorid orangen, Bleiacetat orangen, Kupfersulfat grünlich-gelben, Ferrichlorid rothen und mit Chlorcalcium und Magnesiumsulfat orange krystallinische Niederschläge.

Das Orthochlorbenzolazophenol liefert ein Mononitroderivat durch Eintragen in überschüssige rauchende Salpetersäure.

Nach 20 Minuten wird ein gelber Niederschlag durch Eingiessen in Wasser erhalten. Die kugeligen Aggregate, welche sich aus der kochenden alkoholischen Lösung abscheiden, zeigen den Schmp. 158° und besitzen starke elektrische Eigenschaften.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8(NO_2)ClN_2O$ .

Proc.: N 15.1.

Gef. » » 15.1.

Das Mononitroorthochlorbenzolazophenol ist in Aether, Chloroform und Aceton leicht löslich, scheidet sich aus letzterem in Nadelrosetten ab. In heissem Alkohol ist die Substanz ziemlich leicht, in kaltem dagegen nur wenig löslich und wird auch von Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer aufgenommen.

Metachlorbenzolazophenol scheidet sich aus seiner alkoholischen bzw. essigsäuren Lösung auf Wasserezusatz in schönen flachen violetten Nadeln ab, beim Erkalten seiner heissen alkoholischen Lösung in gelben Blättchen. Früher wurden diese zwei Formen als Isomere beschrieben, das violette enthält jedoch  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}Cl_2N_4O_3$  ( $= C_{12}H_9N_2O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ).

Procente: C 59.63,

H 4.14.

Gef. » » 59.87, 59.93, 59.59, 59.71, » 4.71, 4.28, 4.16, 4.04.

Erhitzt man die Substanz, so tritt gegen 80° ein Farbumschlag aus Violet in Gelb ein. Dasselbe Verhalten beobachtet man, wenn die Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gelassen wird. Dieses entspricht einem Wasserverlust, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Analyse: Ber. für  $2 C_{12}H_9ClN_2O + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  3.74.

Gef. » » 3.57.

Analyse der wasserfreien Substanz: Ber. für  $C_{12}H_9ClN_2O$ .

Procente: C 61.93,

H 3.88.

Gef. » » 62.22, 61.82, » 4.15, 3.88.

Eine Lösung von Metachlorbenzolazophenol in der berechneten Menge Kali giebt mit Silbernitrat einen gelatinösen braunen Niederschlag, röthliche mit  $\frac{1}{2}$  Mercuronitrat, Bleiacetat, Kupfersulfat und Ferrichlorid; mit Ferrosulfat eine schmutzige flockige Fällung, während mit Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalzen gelbe Niederschläge erhalten werden, welche in heissem Wasser löslich sind.

Das Baryumsalz wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisirt und scheidet sich in schönen orangen Nadeln ab, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse: Wasserbestimmung Ber. für  $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClN}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  10.71.

Gef. » » 10.84.

Analyse des wasserfreien Salzes.

Ber. Procente: Ba 22.83.

Gef. » » 23.04.

Benzolsulfonat. Das Acetat und das Benzoat sind schon früher beschrieben, das Benzolsulfonat wurde durch Einwirkung des Benzolsulfochlorids auf eine alkalische Lösung der Substanz hergestellt. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wird die Substanz in sehr schönen gelben Prismen erhalten, welche den Schmp.  $97^\circ$  zeigen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{SO}_3$ .

Procente: N 7.52.

Gef. » » 7.47.

Metabrombenzolazophenol ist der entsprechenden Chlorverbindung sehr ähnlich und wird durch Versetzen einer alkalischen Phenollösung mit einer salzsauren Lösung von diazotirtem Metabromanilin erhalten. Zur Reinigung wird dasselbe mit verdünntem Ammoniak mehrmals aufgeköcht und nach dem Filtriren die ammoniakalische Lösung angesäuert. Eine gelbe Trübung entsteht und nach einiger Zeit scheidet sich die Substanz in dunkelvioletten Blättchen ab. Aus kochendem Alkohol erhält man jedoch hellgelbe Blättchen. Ganz analog der entsprechenden Chlorverbindung enthält der violette Körper ein halbes Molekül Wasser, gegen  $80^\circ$  wird die Substanz hellgelb, sie ist dann wasserfrei.

Analyse: Wasserbestimmung Ber. für  $2\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  3.15.

Gef. » » 3.26.

Analyse der wasserfreien Substanz: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}$ .

Procente: C 51.99, H 3.23, Br 28.88.

Gef. » » 52.39, » 3.26, » 29.03.

Der Körper ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, besonders in Alkohol, Aceton und Eisessig. Von diesen Lösungen wird er auf Wasserzusatz in violetter Form niederschlagen.

Das Acetat wird durch zweistündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid hergestellt, dann eine Stunde mit Wasser ausgeköcht, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Hellgelbe glänzende Blättchen, Schmp.  $112^\circ$ , leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, heissem Alkohol und heissem Eisessig, wenig löslich in Methylalkohol, warmem Benzol, Aceton, warmem Amylalkohol und Xylol, ziemlich schwer in Aether und in Ligroin unlöslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrN}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ .

Procente: N 8.78.

Gef. » » 9.11.

Das Benzoat erhält man zweckmässig nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Orangefarbene Nadeln, Schmp. 122°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8BrN_2O(C_7H_5O)$ .

Procente: N 7.35.

Gef. » » 8.11, 7.25.

Metabrombenzolazophenylbenzolsulfonat wird durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Phenols mit Benzolsulfochlorid erhalten. Aus kochendem Alkohol krystallisirt die Substanz in orangefarbenen Blättchen, welche sich in Aether, Benzol und Chloroform lösen und bei 95° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8BrN_2O(C_6H_5SO_2)$ .

Procente: N 6.72.

Gef. » » 7.22.

Das Baryumsalz wird durch Versetzen einer alkalischen Lösung des Azophenols mit Chlorbaryum erhalten. Aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt scheidet es sich in feinen gelben Nadeln ab, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse: Wasserbestimmung Ber. für  $Ba(C_{12}H_8BrN_2O)_2 \cdot 4 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  9.46.

Gef. » » 9.92.

Analyse des wasserfreien Salzes.

Ber. Procente: Ba 19.43.

Gef. » » 19.18.

Ausser diesen Verbindungen wurde auch Metachlorbenzolazosalicylsäure durch Versetzen einer alkalischen Lösung von Salicylsäure mit diazotirtem Metachloranilin hergestellt. Die neue Azoverbindung scheidet sich direct aus dem Gemisch als gelber krystallinischer Niederschlag ab, zur Reinigung wurde dieselbe in Ammoniak gelöst, filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, gut gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure wird so in kugeligen Krystallaggregaten erhalten, welche bei 220–221° schmelzen und keine Neigung zeigen, wasserhaltige Krystalle zu bilden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9ClN_2O_3$ .

Procente: N 10.13.

Gef. » » 10.12.

Wird die ammoniakalische Lösung durch Kochen von überschüssigem Ammoniak befreit, so zeigt dieselbe folgende Fällungen: mit Bleiacetat und Silbernitrat gelbe Niederschläge, einen braunen mit Kupfersulfat und blassgelbe Niederschläge mit Chlorcalcium und Chlorbaryum, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind. Mit Ferrichlorid wird eine fast schwarze Färbung erhalten.

Den Herren Odam und Stevenson, welche mich durch Ausführung einiger Analysen unterstützt haben, sage ich hiermit besten Dank.

London E., People's Palace Technical Schools.