

schriebenen Reaction¹⁾ sind wir z. Z. beschäftigt. Bei der Ausführung unserer Versuche hätten wir uns der ausgezeichneten Hilfe des Hrn. Dr. Strübe zu erfreuen, dem wir auch an dieser Stelle hierfür bestens danken.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

292. J. T. Hewitt und F. G. Pope: Die Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Azophenolen.

[III. Mittheilung von J. T. Hewitt über Azokörper.]

(Eingegangen am 30. Juni).

Wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat, sind die Orthochlor-, Metachlor- und Metabrom-Derivate des Benzolazophenols leicht in Verbindung mit einem halben Molekül Wasser zu erhalten²⁾. Dieses Wasser wird durch Erhitzen, wie auch bei kurzem Verweilen über Schwefelsäure, leicht abgegeben; die wasserfreien Substanzen sind ebenso leicht durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser wieder in die wasserhaltigen Modificationen überzuführen. Diese Aufnahme des Wassers scheint mit der Einwirkung der Säure verknüpft zu sein, wir haben daher die Chlorhydrate verschiedener Paraoxyazoverbindungen näher untersucht.

Solche Additionsproducte sind ziemlich oft in der chemischen Litteratur erwähnt, aber meist nicht in reinem Zustande erhalten³⁾ worden; wir haben jedoch eine Methode angewandt, welche die fraglichen Substanzen gleich in analysenreinem Zustande liefert. Die Azophenole werden in Benzol gelöst und mit einem Strome von trockener Chlorwasserstoffsäure behandelt; die auf diese Weise ausgefällten Salze werden nun abgesaugt, mit Ligroin nachgewaschen und im Vacuum-Exsiccator, welcher ausser Schwefelsäure noch mit Kali und Paraffin beschickt wird, getrocknet. Wie Hr. Professor Jacobson uns freundlichst mitgetheilt hat, ist diese Methode übrigens nicht neu, sondern schon von verschiedenen seiner Schüler seit einigen Jahren gebraucht⁴⁾ worden.

¹⁾ Dieselbe ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zum Patent angemeldet worden.

²⁾ Diese Berichte 28, 799.

³⁾ Man vergleiche z. B. Typke, diese Berichte 10, 1581, Liebermann, ebend. 16, 2858; Zincke u. Bindewald, ebend. 17, 3028; Spiegel, ebend. 18, 1480; Lagodzinski u. Mateescu, ebend. 27, 961.

⁴⁾ W. Fischer, Dissertation, Heidelberg 1892, 10—11; F. Marsden, Dissertation, Heidelberg 1892, 20; J. Klein, Dissertation, Heidelberg 1892, 37; Fr. Düsterbehn, Dissertation, Heidelberg, 1893, 10; C. Schwarz, Dissertation, Heidelberg, 1893, 30; P. Piepenbrink, Dissertation, Heidelberg 1895, 44—46.

Zur Bestimmung der leicht abspaltbaren Salzsäure haben wir die übliche Methode etwas modificirt; etwa 0.2 g der Substanz werden vom Wägerohr direct in ein Becherglas, welches überschüssige Lösung von essigsäurem Natron enthält, gegeben; um die vollkommene Entfernung der Säure von dem Azokörper zu bewirken, wird die Flüssigkeit dann gelinde erwärmt, die niedergeschlagene Azoverbindung abfiltrirt und gewaschen und das Chlor im Filtrate mit $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung bestimmt. (Da keine freie Salzsäure in der Flüssigkeit vorliegt, darf man Kaliumchromat als Indicator anwenden).

Wir geben hier die Einzelheiten der Versuche mit verschiedenen Azophenolen.

Benzolazophenol, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Die Verbindung dieser Substanz mit Chlorwasserstoff ist schon von W. Fischer¹⁾ als ein deutlich krystallinischer, carminrother Niederschlag beschrieben. Wir haben nun gefunden, dass dieselbe Verbindung auch durch Zusammenreiben des Azophenols mit concentrirter Salzsäure wie auch durch Versetzen einer Eisessiglösung mit überschüssiger Salzsäure zu erhalten ist.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O \cdot HCl$.

Procente: HCl 16.20.

Gef. » » 16.03.

Das Salz besteht aus kleinen Nadeln, welche gegen 160° erweichen und unter Zersetzung bei 169° schmelzen.

o-Chlorbenzolazophenol, $(1 : 2) C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

o-Chlorbenzolazophenol mit Salzsäure behandelt liefert ein in mikroskopischen dunkelrothen Prismen krystallisirendes Chlorhydrat.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9ClN_2O \cdot HCl$.

Procente: HCl 13.57.

Gef. » » 13.29.

Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats, welcher zwar nicht scharf zu beobachten ist, liegt in der Nähe von 135° ; das Salz wird anscheinend erst bei noch höherer Temperatur zersetzt.

m-Chlorbenzolazophenol, $(1 : 3) C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Das Chlorwasserstoffsalt dieses Azophenols wurde durch trockne gasförmige Salzsäure aus einer Lösung des wasserfreien gelben Azophenols ausgefällt. Es stellt kleine dunkelrothe Nadeln dar, welche beim Erhitzen zwischen 155° und 160° erweichen und unter Zersetzung bei 162 — 164° schmelzen.

¹⁾ Dissertation, S. 10.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9ClN_2O \cdot HCl$.

Procente: C 53.53, H 3.72, N 10.41, Cl 26.39.

Gef. » » 53.33, » 4.01, » 10.58, » 25.95.

Der durch Behandeln mit Wasser abspaltbare Chlorwasserstoff wurde gleichfalls bestimmt.

Analyse: Ber. für 1 Mol. HCl.

Procente: HCl 13.57.

Gef. » » 13.65.

p-Chlorbenzolazophenol, (1 : 4) $C_6H_4Cl \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Das Chlorwasserstoffadditionsproduct bildet vermillionrothe Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9ClN_2O \cdot HCl$.

Procente HCl 13.57, Cl (gesammt) 26.39.

Gef. » » 13.50, » 26.74.

o-Toluolazophenol, (1 : 2) $C_6H_4(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Die Addition von Chlorwasserstoff an *o*-Toluolazophenol ist schon von Düsterbehn erwähnt worden¹⁾. Nach seiner Angabe bildet das Salz einen amorphen, dunkel ponceaufarbenen Niederschlag; wir haben jedoch dasselbe als aus Aggregaten von dunkelrothen Nadeln oder Prismen bestehend unter dem Mikroskop erkannt. Dieselben erweichen gegen 120° und schmelzen unter Zersetzung bei 141°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O \cdot HCl$.

Procente: HCl 14.69.

Gef. » » 14.89.

m-Toluolazophenol, (1 : 3) $C_6H_4(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Nach den Angaben von Düsterbehn²⁾ erhielt man einen amorphen carminrothen Niederschlag des Chlorhydrats durch Lösen des Azophenols in Benzol und Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff.

p-Toluolazophenol, $C_6H_4(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Klein beschreibt das Chlorhydrat dieser Substanz als ein leuchtend carminrothes Pulver, welches unter Dunkelfärbung bei 172° schmilzt³⁾. Wir fanden, dass dasselbe gegen 163° erweicht, bei 169° schmilzt und sich bei 176° zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O \cdot HCl$.

Procente: N 11.27.

Gef. » » 11.38.

Ausser diesen Verbindungen sind noch verschiedene Chlorhydrate in den Dissertationen der Schüler Jacobson's beschrieben worden.

¹⁾ Dissertation, S. 10.

²⁾ Dissertation, S. 21.

³⁾ Dissertation, S. 37.

Marsden¹⁾ hat das Chlorhydrat des Benzolazo-*o*-kresols als einen carminrothen Niederschlag beschrieben, während Schwarz²⁾ einen feuerrothen Körper beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine benzolische Lösung von *p*-Toluolazo-*o*-kresol erhalten hat.

Ferner hat Piepenbrink³⁾ das Verhalten des *p*-Toluolazo-*p*-kresols gegen Salzsäure untersucht und fand, dass das gebildete Chlorhydrat schon nach 15 Minuten Liegen an der Luft fast allen Chlorwasserstoff verloren hatte. Er zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass:

»Paraoxyazoverbindungen Chlorwasserstoff einigermaassen fest zu binden vermögen,

»Orthoxyazoverbindungen dagegen die in Benzollösung aufgenommene Chlorwasserstoffmenge an der Luft fast augenblicklich entweichen lassen«.

Einwirkung von Wasser auf die Chlorhydrate.

Wie schon oben erwähnt wurde, sind verschiedene Azophenole durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Versetzen mit Wasser leicht in ihre wasserhaltigen Modificationen überzuführen. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass auch die Chlorhydrate dieser Azophenole sich durch Einwirkung des Wassers in ihre Hydrate verwandeln lassen würden; diese Annahme hat sich als richtig erwiesen.

Benzolazophenol.

Das zurückgebildete Azophenol schmilzt bei 152⁰ und ist in jeder Hinsicht mit dem ursprünglichen identisch.

o-Chlorbenzolazophenol.

Mit Wasser oder Natriumacetatlösung behandelt verliert das Chlorwasserstoffsalz seine Salzsäure und geht in die schon beschriebene wasserhaltige Modification des Azophenols über⁴⁾.

m-Chlorbenzolazophenol.

Behandelt man das trockene Chlorhydrat mit kaltem Wasser, so geht es direct unter Chlorwasserstoffabspaltung in das violette, wasserhaltige *m*-Chlorbenzolazophenol über: erwärmt man, so tritt gegen 70⁰ Farbenwechsel ein und das ursprüngliche gelbe Azophenol wird unter Wasserabspaltung zurückgebildet. Diese Erscheinung ist um so bemerkenswerther, da das Azophenol in Berührung mit kaltem Wasser ganz beständig ist und nicht die geringste Neigung Wasser aufzunehmen zeigt.

1) Dissertation, S. 20.

2) Dissertation, S. 30.

3) Dissertation, S. 45.

4) Diese Berichte 28, 799.

p-Chlorbenzolazophenol.

Bei Behandlung mit Wasser erhielt man direct aus dem Salzsäuresalz das ursprüngliche wasserfreie Azophenol, eine wasserhaltige Modification wurde in diesem Falle nie beobachtet.

o-Toluolazophenol.

Jacobson hat zuerst bemerkt, dass ausser der bei 102° schmelzenden Modification zuweilen auch Präparate, welche bei circa 70° schmelzen, erhalten werden können¹⁾. Wir haben nun gefunden, dass beim Behandeln des Chlorhydrats mit Wasser eine hellgelbe Substanz entsteht, welche, nach dem Abpressen auf Thon, bei 76° schmilzt. Nach einiger Zeit steigt der Schmelzpunkt auf 102°, die Analyse wurde daher mit der luftgetrockneten Substanz ausgeführt. Um Täuschungen zu vermeiden, wurde in jedem Falle der Schmelzpunkt gleich vor der Analyse wieder bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O, \frac{1}{2}H_2O$.

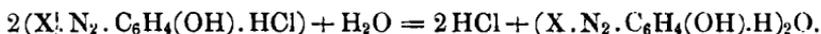
Procente: C 70.59, H 5.88, N 12.68.

Gef. » » 70.34, 70.29, » 5.44, » 12.82.

p-Toluolazophenol.

Wird das Chlorhydrat mit Wasser behandelt, so entsteht zunächst unter Chlorwasserstoffabspaltung das ursprüngliche wasserfreie *p*-Toluolazophenol.

Nach den oben angeführten Versuchen darf man vielleicht die Bildung der wasserhaltigen Azophenole als einen einfachen Ersatz von Chlorwasserstoff durch Wasser betrachten und durch folgende allgemeine Gleichung veranschaulichen:



Gegen die Auffassung, dass das Wasser nur als Krystallwasser gebunden ist, kann man den Einwand erheben, dass die wasserfreien Azophenole selbst in Berührung mit kaltem Wasser dasselbe nicht aufnehmen.

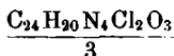
Die wasserhaltigen Complexe dieser Art sind aber, wie schon früher betont wurde²⁾, sehr leicht zersetzlich; sie spalten sich in Azophenol und Wasser nicht nur durch Erhitzen, sondern auch durch Auflösen. Eine Wiederholung der kryoskopischen Molekulargewichtsbe-

¹⁾ Jacobson, Ann. d. Chem. 287, 161. Ueber die Resultate seiner Versuche hat Hr. Prof. Jacobson mir auf freundlichste Weise Mittheilung gemacht und diesen Gegenstand mir zu weiterer Ausarbeitung überlassen. Es sei mir hier gestattet, demselben meinen besten Dank auszusprechen.

Hewitt.

²⁾ Diese Berichte 28, 800.

stimmung bei dem gelben *o*-Chlorbenzolazophenol hat die Zahlen 146 und 164 gegeben, während die Formel

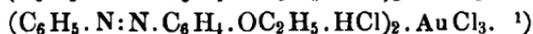
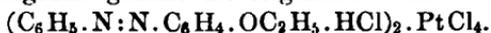


161 verlangt. Diese Bestimmung wurde in Eisessiglösung ausgeführt.

An welcher Stelle im Moleküle die Azophenole Chlorwasserstoff addiren, kann man nicht sagen; um nähere Auskunft über diese Frage zu erhalten, haben wir die Salzbildungsfähigkeit der acylylirten und alkylirten Azophenole untersucht.

Die Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfonyl-Derivate der oben angeführten Azophenole scheinen Chlorwasserstoff nicht merklich aufzunehmen. Leitet man Salzsäuregas in ihre benzolischen Lösungen, so bemerkt man gewöhnlich die Ausscheidung von Krystallen, welche jedoch aus unveränderter Substanz bestehen und nur durch die Salzsäure aus der Lösung verdrängt werden. Diese Verdrängung ist nie eine vollständige, nach dem Sättigen des Benzols mit dem Chlorwasserstoff besitzt die Lösung noch die (natürlich etwas hellere) Farbe der ursprünglichen Lösung, während im Falle der Azophenole die Lösungen ganz entfärbt werden. Diese Acylderivate werden auch in äusserst geringer Menge von heisser concentrirter Salzsäure aufgenommen.

Bei den alkylirten Azophenolen liegen die Verhältnisse etwas verschieden; wie W. Fischer schon gezeigt hat, löst sich das Benzolazophenol in gelinde erwärmter, concentrirter Salzsäure leicht auf. Beim Abkühlen scheidet sich ein Chlorhydrat ab, welches aber an der Luft zu leicht Salzsäure verliert, um analysirt zu werden. Dagegen hat er durch Versetzen der warmen Salzsäurelösung mit Platinchlorid bezw. Goldchlorid beständige Doppelchloride erhalten, welchen er ihrem Metallgehalt gemäss die folgenden Formeln zuschreibt:



Wir haben das Chlorplatinat nach seinen Angaben bereitet und fanden den Schmelzpunkt bei 186° (185° nach Fischer). Ferner haben wir zur Controlle der Formel nicht nur den Platingehalt bestimmt, sondern auch eine Chlorbestimmung ausgeführt.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 22.62, Cl 24.71.

Gef. » 22.69, » 24.00.

Wir haben ferner den Aethyläther des *m*-Chlorbenzolazophenols und die Methyl- und Aethyl-Aether des *p*-Chlorbenzolazophenols auf ihre Salzbildungsfähigkeit geprüft.

m-Chlorbenzolazophenyläthyläther wird in folgender Weise hergestellt. Man löst 10 Theile *m*-Chlorbenzolazophenol in 100 Theilen

¹⁾ Dissertation S. 11.

absolutem Alkohol, welcher 1 Theil gelöstes Natrium enthielt, versetzt mit überschüssigem Bromäthyl und kocht gelinde am Rückflusskühler während 4 Stunden. Der Kolbeninhalt wird sodann in verdünnte Natronlauge gegossen, und das Aethylderivat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Aethylderivat in schönen, gelben, flachen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 51° .

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4.OC_2H_5$.

Procente: C 64.49, H 4.99.

Gef. » » 64.37, » 5.29.

In den meisten organischen Lösungsmitteln wie auch in warmer concentrirter Salzsäure leicht löslich. Liefert ein hellrothes Chlorplatinat vom Schmelzpunkte 182° (unter Zersetzung).

Die Methyl- und Aethyl-Aether des *p*-Chlorbenzolazophenols wurden nach der oben skizzirten Methode von Herrn H. A. Phillips dargestellt; erwähnt sei nur, dass die Methylierung bezw. Aethylierung nicht unter Rückfluss, sondern in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur von 110° ausgeführt wurde.

Der Methyläther bildet gelbe Blättchen, welche bei 122° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4OCH_3$.

Procente: C 63.29, H 4.46.

Gef. » » 64.16, » 4.59.

Leicht löslich in warmer Salzsäure, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und seinen Homologen, Chloroform und heissem Alkohol, schwer dagegen in Ligroin. Bildet ein in hellrothen Nadeln krystallisirendes Chlorplatinat. Schmelzpunkt 216° (unter Zersetzung).

Der Aethyläther zeichnet sich durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Alkohol aus. In Ligroin ist er auch schwer löslich, wird jedoch von den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Aus kochendem Alkohol erhält man hellgelbe Nadelgruppen, welche bei 118° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4.OC_2H_5$.

Procente: C 64.49, H 4.99.

Gef. » » 64.86, » 5.45.

Die Substanz löst sich gleichfalls in warmer concentrirter Salzsäure auf und bildet ein bei 201° (unter Zersetzung) schmelzendes, dunkelrothes Chlorplatinat.

Vielleicht wird die Alkylierung der Chlorhydrate Resultate geben, welche ein Urtheil über deren Constitution zulassen werden; unsere Versuche in dieser Richtung sind aber noch nicht zu Ende geführt.

East London Technical College.