

552. Richard Willstätter und Max Benz:
Zur Kenntniss der Azophenole.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des eidgen. Polytechnicums in Zürich.]
(Eingeg. am 2. October 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

p-Azophenol wird bei der Einwirkung von Silberoxyd zu Chinonazin oxydirt, das in der voranstehenden Mittheilung beschrieben worden ist. Natürlich nimmt die chinoide Verbindung bei der Reduction wieder zwei Atome Wasserstoff auf. Es entsteht also wieder Azophenol. Wenn nun schon das Reductionsproduct in der Zusammensetzung und im Verhalten mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmt, so zeigt es doch erhebliche Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften, wie der folgenden Tabelle zu entnehmen ist.

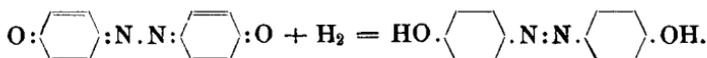
Eigenschaften	α	β
Aussehen der Krystalle	bernsteingelbe oder hellbraune Tafelchen	röthlichbraune Tafelchen m. starkem bläulich. Reflex
Farbe des Pulvers	dunkelgelb	blautichig braunroth
Farbe des erhitzten Pulvers	chromgrün	ziegelroth
Verhalten des erhitzten Pulvers an feuchter Luft	reagirt nicht	verbindet sich mit 1 Mol. H ₂ O
Löslichkeit in Benzol bei 17°	1:10800	1:1500

Der Vergleich ergibt, dass unser Reductionsproduct aus dem Azin nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen Azophenol. Wir schlagen vor, das Letztere als α , die neu aufgefundene Modification mit β zu bezeichnen.

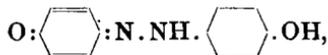
Die beiden Modificationen zeigen aber doch so viel Gemeinsames, dass man nicht daran denken kann, sie als constitutionell verschieden zu interpretiren. Uebereinstimmend ist bei den zweien das Verhalten gegen Säuren und gegen Alkalien. Mit gasförmigem Ammoniak bilden sie unter allen Umständen wasserfreies Diammoniumsals, das im Exsiccator oder an der Luft völlig dissociirt. Azobenzol α und β , so wie sie dabei hinterbleiben, nehmen stets aus der Luft ein Molekül Wasser auf. Auch aus den Lösungen krystallisiren beide wasserhaltig. Von Silberoxyd wird die neue Modification gerade so leicht angegriffen und in Chinonazin verwandelt wie gewöhnliches Azophenol. Und gegen Phenylhydrazin sind die beiden bis zu hohen

Temperaturen beständig; sie verbinden sich mit einem Molekül der Base zu krystallisirenden Salzen.

Es ist wohl möglich, dass man die einfachen Azofarbstoffe in desmotropen Formen im Sinne der Chinon- und Phenol-Formeln kennen lernen wird. Aber dann müssen solche Desmotrope Unterschiede anderer Art zeigen, als α - und β -Azophenol. Diese beiden Substanzen haben nichts von Chinonen an sich¹⁾, ebensowenig wie *p*-Oxyazobenzol. Es sind Azokörper. Das zeigt z. B. das erwähnte Verhalten gegen Phenylhydrazin. Chinonazin wird in der Kälte von Phenylhydrazin energisch reducirt. Bei dem gebildeten Azophenol bleibt die Reaction stehen; der Wasserstoff tritt an die Sauerstoffenden des Systems:



Verhielte sich aber Azophenol chinoid:



so müsste die Reaction fortschreiten, so wie beispielsweise das Benzoylphenylhydrazon des Chinons nach W. Mc P h e r s o n²⁾ von Phenylhydrazin in der Kälte reducirt wird. Bei hoher Temperatur greift das Phenylhydrazin natürlich auch die Azophenole an³⁾.

Als chinoider Verbindung wäre Azophenol einbasisch. Nun liefern die beiden Formen Diammoniumsalz. Man könnte annehmen, dies geschehe unter Umlagerung. Allein beim Dissociiren der Ammoniumsalze werden α - und β -Product mit ihren sämtlichen Merkmalen wiedergewonnen. Ueberhaupt gelingt es recht schwer, α - und β -Modification in einander umzuwandeln. Aus β erhielten wir α nur durch Destillation bei vermindertem Druck unter Zerstörung von viel Substanz. α liefert β , aber nicht ganz einheitlich, beim Kochen mit feuchtem Aether.

Von Structurisomerie kann demnach in unserem Falle nicht die Rede sein. Eine andere Annahme wäre geometrische Isomerie. Diese Möglichkeit haben A. Hantzsch und A. Werner⁴⁾ schon voraus-

¹⁾ Darin sind wir entgegengesetzter Ansicht als R. C. Farmer und A. Hantzsch, diese Berichte 32, 3089—3100 [1899].

²⁾ Diese Berichte 28, 2414 [1895].

³⁾ Zur Reduction der Azokörper mit Phenylhydrazin cfr. R. Walther, Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 141 [1895] und G. Oddo und E. Puxeddu, diese Berichte 38, 2752 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 23, 11 [1890].

gesehen in ihrer bahnbrechenden Arbeit: »Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen.« Das einzige Beispiel aus der Klasse der Azokörper, das dafür zu nennen war, J. V. Janowsky's Trinitroazotoluole, musste bald nachher aus der Literatur gestrichen werden¹⁾. So viel uns bekannt, ist in der Folge die Hypothese der Stereoisomerie für die Azoverbindungen nicht weiter discutirt worden²⁾.

Immerhin giebt es einige Fälle in der neueren Literatur, Andeutungen von Isomerieverhältnissen, die vielleicht als geometrische Isomerieen zu rubriciren sein könnten. P. Jacobson und F. Hönigsberger³⁾ haben eine Anzahl solcher Fälle zusammengestellt, in denen Modificationen mit kleinen Differenzen beobachtet worden sind. Daran knüpfen aber P. Jacobson und F. Hönigsberger die Vermuthung, dass es sich in den citirten Fällen um Andeutungen der Isomerie zwischen Oxyazokörpern und Chinonhydrazonen, also um Structurisomerie handle.

Wir halten es also für wahrscheinlich, wenn auch nicht für bewiesen, dass α - und β -Azophenol geometrisch Isomere sind. Um eine breitere Grundlage für die Bestimmung der Isomerien bei den Azokörpern zu gewinnen, ist es erforderlich, die einfachen Verbindungen dieser Klasse, soweit sie nur in der älteren Literatur kurz behandelt worden sind, genauer zu beschreiben. Mit dieser Absicht haben wir auch *o*-Azophenol betrachtet.

Die *o*-Verbindung ist der Oxydation mit Silberoxyd nicht zugänglich. Auch gegen Ammoniak zeigt sie ein anderes Verhalten, als der *p*-Körper. Sie bildet nämlich nur ein Monoammoniumsalz. Wenn man aber *o*-Azophenol zuvor zum Schmelzen erhitzt oder im Vacuum verflüchtigt, so reagirt es absolut nicht mit Ammoniak, selbst bei tagelangem Aufstellen im Strom des Gases. Dieses Verhalten ist nicht etwa durch den Zustand der Trockenheit zu erklären. Vollkommener Ausschluss von Feuchtigkeit vermag wohl beim *o*-Azophenol die Reaction mit Ammoniak zu verzögern, aber die erhitzte Substanz liefert auch dann kein Ammoniumsalz, wenn man ihr Gelegenheit giebt, Luftfeuchtigkeit aufzunehmen. Also auch hier scheint eine Isomerie vor-

¹⁾ H. Klinger und J. Zuurdeeg, Ann. d. Chem. 255, 310 [1889] und A. Hantzsch und A. Werner, diese Berichte 23, 1243 [1890].

²⁾ W. R. Orndorff und E. D. Thebaud, Amer. Chem. Journ. 26, 159 [1901], ziehen für die 2 Formen des Benzolazoresorcins von W. Will und W. Pukall wohl Stereoisomerie in Betracht, aber sie vermuthen nicht geometrisch isomere Azokörper, sondern Phenylhydrazone.

³⁾ Diese Berichte 36, 4093, 4123, Fussnote 1 [1903].

zuliegen, leider wird ihre Untersuchung erschwert durch die Unbeständigkeit der neuen Form, die beim Auflösen wieder in das alte *o*-Azophenol übergeht.

Die Azophenole durch ihr Verhalten gegen Ammoniak zu charakterisiren, haben uns die grundlegenden Arbeiten von A. Hantzsch¹⁾ über Pseudosäuren gelehrt. A. Hantzsch und F. E. Dollfus²⁾ haben für die Untersuchung der Ammoniakreaction eine sinnreiche Methode angegeben. Wir ziehen es indessen aus verschiedenen Gründen vor, auf eine einfachere Weise, die im experimentellen Theile beschrieben wird, das Verhalten der Substanzen im trocknen Ammoniakstrom zu prüfen, um den Endwerth der Ammoniakaufnahme quantitativ zu bestimmen.

Experimenteller Theil.

p-Azophenol (α).

Für *p*-Azophenol sind viele Bildungsweisen angegeben worden. Die Entatehung beim Kuppeln von Phenol mit Diazophenol³⁾ empfiehlt sich nicht für die Gewinnung, da die Ausbeute schlecht und das Product der Kuppelung sehr unrein ist. Nur zwei Verfahren sind für die Darstellung geeignet. Einmal die Methode von D. Vorländer⁴⁾, Reduction von Diazophenol mit ammoniakalischer Lösung von Kupferoxydulsalz; der Azokörper wird in der Form seines Ammoniumsalzes in sehr reinem Zustande erhalten, die Ausbeute beträgt nach dem Umkrystallisiren 9 g aus 24 g Aminophenolchlorhydrat (7.2 g nach der Literaturangabe). Zweitens die Kalischmelze von *p*-Nitrophenol nach P. Weselsky und R. Benedikt⁵⁾, die wir mit einigen Abänderungen in folgender Weise ausführten:

Gepulvertes *p*-Nitrophenol (10 g) wurde im Silbertiegel mit 10 g Wasser angerührt, 50 g Aetzkali zugefügt und gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist. Dann wird erst das überschüssige Wasser verdampft und durch weiteres Erhitzen auf ca. 200° die Reaction eingeleitet. Sie verläuft auf diese Art ruhig, ohne dass Verpuffungen vorkommen. Nach Beendigung der Gasentwicklung nimmt man die dunkelviolettrothe Schmelze in Wasser auf und säuert mit Salzsäure an. Der ausgeschiedene graubraune Schlamm wird getrocknet und dann mit Aether ausgekocht.

¹⁾ Diese Berichte 32, 575 [1899].

²⁾ Diese Berichte 35, 226, 2724 [1902].

³⁾ P. Weselsky und R. Benedikt, Ann. d. Chem. 196, 343 [1879].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 320, 122, 131 [1902].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 196, 339 [1879].

Die ätherische Lösung behandelt man zunächst mit Thierkohle. Dann enthält sie noch in kleiner Menge als eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung eine Base, die sich durch wiederholtes Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (so lange Rothfärbung eintritt) beseitigen lässt. Schliesslich krystallisirt man das Reactionsproduct aus 50-proc. Alkohol um. Ausbeute 3—3.5 g (36—42 pCt. der Theorie).

Azophenol krystallisirt in der von den früheren Autoren beschriebenen wasserhaltigen Form stets aus Alkohol und Aether, wofern man nicht Wasser bei den Versuchen auf's sorgfältigste ausgeschlossen hat, und häufig auch aus Benzol. Die Krystalle sind hellbraune (aus Alkohol) oder bernsteingelbe (aus Aether), rhomboëderähnliche, oft verwachsene Täfelchen mit bläulichem Reflex, im durchfallenden Licht grünlichgelb. Wasserhaltig wird die Substanz auch aus alkalischer Lösung gefällt und zwar durch Mineralsäuren als dunkel citrongelbes Pulver, durch Kohlensäure in Form stark glänzender, rhomboëderförmiger, kleiner Krystalle.

Wasserfrei in stark lichtbrechenden, grünlich-braunen immer kreuzförmig verwachsenen Krystallen kann man das Azophenol aus entwässelter benzolischer Lösung erhalten. Auch aus der Lösung von entwässerten Präparaten in trockenem Aether oder beim Zersetzen des Sulfats mit ätherischem Ammoniak lässt sich die wasserfreie Substanz isoliren.

In Alkohol, Aether, Aceton und Essigester löst sich Azophenol leicht, in Eisessig ziemlich leicht, in Benzol¹⁾ (bei 17° im Mittel von zwei Versuchen ca. 1 : 10800, bestimmt mit wasserhaltiger Substanz), Toluol, Petroläther in der Kälte sehr schwer, heiss etwas leichter, in Wasser sehr schwer.

Wasserhaltiges Azophenol ist luftbeständig und verliert auch über Schwefelsäure das Wasser nur im Vacuum; natürlich wird es wasserfrei bei 100°. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es auch durch die Reaction mit Ammoniakgas entwässert. Stellt man dann das Ammoniumsalz über Schwefelsäure auf, so dissociirt es und wasserfreies Azophenol hinterbleibt. So erhalten, ist Azophenol hygroskopisch und giebt an feuchter Luft wieder das Hydrat. Dasselbe gilt für Präparate, wie man sie durch Trocknung im Vacuumexsiccator erhält. Hingegen sind die wasserfreien Krystallisationen und die bei 100° getrockneten Präparate der α -Modification an feuchter Luft beständig; dies ist ein charakteristischer Unterschied gegenüber der β -Modification, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

¹⁾ Die Angabe in den Ann. d. Chem. 196, 341 — leicht löslich in Benzol — beruht auf Irrthum.

Tabelle I.

Entwässerung und Wasseraufnahme von *p*-Azophenol (α und β).
(Berechnet für Verlust von 1 Mol. H_2O : 7.76 pCt. von wasserhaltiger Substanz, für Aufnahme von 1 Mol. H_2O : 8.41 pCt. für wasserfreie Substanz.)

Präparat	Substanz	Gewichtsverlust über H_2SO_4 im Vacuum	pCt.	Gewichtsverlust bei 100°	pCt.	Gewichtszunahme an der Luft	pCt.
α , Krystalle aus Weingeist . .	0.4086	0.0309	7.56	—	—	0.0303	8.02
α , Krystalle aus Weingeist . .	0.3759	—	—	0.0295	7.85	0	0
α , Krystalle aus Aether	0.9948	—	—	0.0814	8.18	0.0003	0.03
α , Fällung durch Schwefelsäure	0.4542	0.0347	7.64	—	—	—	—
α , Fällung durch Kohlensäure	0.4037	0.0312	7.73	—	—	—	—
α , Krystalle (braune Sternchen) aus Benzol	0.4645	0	0	0.0009	0.19	—	—
β , Krystalle aus Weingeist . .	0.3962	0.0297	7.50	—	—	0.0226	6.17
β , Krystalle aus Weingeist . .	0.4222	—	—	0.0345	8.17	0.0329	8.49
β , Krystalle aus Weingeist . .	0.3578	—	—	0.0299	8.35	0.0189 für 0.2542	7.43

Das wasserhaltige Azophenol zeigt dunkelgelbe Pulverfarbe, die — was noch nicht angegeben worden ist — beim Entwässern in der Hitze in ein Chromgrün übergeht. Stumpfer dunkelgrün wird die Farbe beim Verwittern im Vacuum; bei der Dissociation des Ammonsalzes wird das Pulver öfters grünbraun. Die grüne Farbe unterliegt keiner Aenderung beim Aufbewahren. Verdünnte Lösungen des Farbstoffes sind gelb gefärbt und tingiren grünlich-gelb.

Der Schmelzpunkt ist in der Literatur meist ungenau verzeichnet, (nur C. Jaeger¹⁾ beobachtet 214°; P. Weselsky und R. Benedikt und die meisten andern Autoren 204°); die wasserhaltige und die entwässerte Substanz schmelzen unter Zersetzung bei 215° (uncorr.). Azophenol wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie von Ammoniak mit tief orangerother Farbe, grüngelb tingirend, aufgenommen, hingegen nicht von Bicarbonat.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht, in den Halogenwasserstoffsäuren nur ein wenig mit carminrother Farbe, während die Hauptmenge in Salz verwandelt wird. Besonders schön erhält man die Additionsproducte mit Halogenwasserstoff in Eisessiglösung in Form luftbeständiger, stahlblauer Krystalle.

0.3892 g Sbst.: 0.2495 g AgBr (nach Carius).

$C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot HBr$. Ber. Br 27.09. Gef. Br 27.28.

¹⁾ Diese Berichte 8, 1499 [1875].

Solche halogenwasserstoffsäure Salze scheiden sich auch stets bei der gelinden Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Eisessiglösung von Azophenol aus. Wir fanden die Angaben von R. Bohn und K. Heumann¹⁾ nicht bestätigt, dass bei der Einwirkung von Chlor zuerst ein chlorfreier Niederschlag von der Zusammensetzung des Azophenols ausfalle, der in Alkohol oder Aether fast unlöslich sei, und durch Umfällen aus alkalischer Lösung wieder gewöhnliches Azophenol liefere.

Reaction von *p*-Azophenol (α und β) mit Ammoniak.

Die Einwirkung von Ammoniakgas auf die Azophenole haben wir in der Weise untersucht, dass die feingepulverte Substanz in sehr weiten, niedrigen Wäggläsern, die mit gut eingeschliffenen Stöpseln verschliessbar waren, in einem mit Baryumoxyd gefüllten Exsiccator aufgestellt wurden. Durch den Tubus desselben liessen wir das scharf getrocknete Gas einströmen und mittelst eines Glashahnes austreten, der nach Verdrängung der Luft nur auf geringe Oeffnung gestellt war. Vor der Wägung wurde natürlich das Ammoniak in dem Gläschen durch Luft verdrängt.

Sämmtliche Präparate von *p*-Azophenol bilden, wie die nachstehende Tabelle zeigt, Diammonsalz, und zwar die Krystallisation mit Wassergehalt unter rascher Abgabe des Wassers, das sich anfangs in Tröpfchen am Wägglas condensirt. Die Salze sind tiefgelb gefärbt.

Eine Beschleunigung der Reaction durch Feuchtigkeit war nicht augenfällig. Zwar reagirt die im Vacuum in der Kälte entwässerte Substanz langsamer mit dem Ammoniak, aber die wasserfreien Krystalle wie die bei 100° getrockneten Präparate addiren rasch. Dabei scheint das zweite Molekül wenig langsamer aufgenommen zu werden, wie das erste.

0.3311 g β -Form addirte in 15 Minuten 24.4 mg, dann in 15 Minuten 16.0 mg, dann in 10 Minuten 3.6 mg, dann in 20 Minuten 5.6 mg, dann in ca. 100 Minuten 0.8 mg NH₃.

Phenylhydrazinsalz von Azophenol (α und β).

Auch mit organischen Basen, wie Phenylhydrazin und Anilin, bildet *p*-Azophenol Salze, die von Lösungsmitteln leicht zerlegt werden. Sie entstehen als Brei hellgelber Krystalle beim Verreiben mit den Basen, und lösen sich in deren Ueberschuss auf. Wir brachten 1 g Azophenol (α) mit 3 g Phenylhydrazin in 100 g Benzol bei Siedehitze in Lösung; beim Erkalten schieden sich schöne, goldgelbe Prismen

¹⁾ Diese Berichte 17, 274 [1884].

Tabelle II.

Bildung und Dissociation des Diammoniumsalses von *p*-Azophenol (α und β).
 (Berechnet für Aufnahme von 2 Mol. NH_3 : 15.98 pCt. von wasserfreier Sbst., für 2 Mol. NH_3 —1 Mol. H_2O : 6.94 pCt. von wasserhaltiger Sbst., für Aufnahme von 1 Mol. H_2O : 8.41 pCt. von wasserfreier Sbst.)

Präparat	Trocknung	Substanz	Gewichtszunahme über NH_3	pCt.	Gewichtsverlust über H_2SO_4	Gewichtszunahme an der Luft, bezogen auf wasserfreie Substanz	pCt.
α , Krystalle aus Weingeist	lufttrocken	0.6153	0.0418	6.79 ¹⁾	0.0773	0.0421	8.46
α , Fällung durch Schwefelsäure	lufttrocken	0.5409	0.0340	6.29	0.0673 ²⁾	0.0426	8.48
α , Fällung durch Kohlensäure	lufttrocken	0.4406	0.0295	6.70	0.0691	0.0194	7.31
α , Krystalle aus Weingeist	lufttrocken über H_2SO_4	0.5447	0.0367	6.74	0.0420	0.0415	7.99
	im Vacuum	0.2878	0.0197	6.85	0.0758		
	über H_2SO_4	0.5193	0.0757	14.58			
	im Vacuum	0.3849	0.0576	14.96	0.0592		
α , Krystalle aus Aether	im Vacuum	0.5846	0.0902	15.43	0.0902	0.0488	8.35
α , Krystalle aus Weingeist	bei 100°	0.3328	0.0498	14.96	0.0498	0.0266	7.99
α , Krystalle aus Aether	bei 100°	0.4797	0.0758	15.80	0.0411	0.0356	8.57
α , Krystalle (braune Sternchen) aus Benzol	lufttrocken (wasserfrei)	0.4187	0.0665	15.88			8.50
	über H_2SO_4	0.4690	0.0718	15.31		0.0372	7.93
α , Chlorhydrat	im Vacuum	0.4437	0.0953	21.46 (ber. 20.42)			
β , Krystalle aus Weingeist	lufttrocken	0.1907	0.0111	5.82	0.0265	0.0148	8.16
β , Krystalle aus Weingeist	bei 100°	0.3279	0.0501	15.31	0.0500	0.0269	7.57
		0.3311	0.0504	15.22	0.0506	0.0270	8.15

¹⁾ Die Gewichtszunahme ist zunächst viel grösser, da Ammoniak rascher aufgenommen wird, als das Wasser entweicht.

²⁾ Der Gewichtsverlust wurde bei diesem Beispiel erst im Vacuum vollständig.

mit rhombischem Querschnitt aus, die Krystallbenzol enthielten und schnell verwitterten, seltener benzolfreie Tafeln. Beim Erwärmen auf ca. 150° tritt die reducirende Wirkung des Phenylhydrazins ein. Das Salz der β -Modification weist keinen Unterschied auf.

I. α . 0.2529 g Sbst. (constant im Vacuum): 40.2 ccm N (17°, 724 mm).

II. β . 0.1958 g Sbst. (constant im Vacuum): 30.4 ccm N (17°, 714 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot C_6H_5N_3$. Ber. N 17.43. Gef. N I. 17.58, II. 16.91.

p-Azophenol (β).

Wenn man Chinonazin (2 g) in Benzol (100 g) löst und unter allmählichem Zufügen von Phenylhydrazin (1 g) gelinde erwärmt, so fällt ein rotbrauner Niederschlag (1.8 g) aus. Aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt, zeigte das Reductionsproduct die Zusammensetzung des ursprünglichen Azophenols.

0.1648 g Sbst. (krystallwasserhaltig): 0.3763 g CO₂, 0.0786 g H₂O.

0.1996 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.4944 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

$C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot H_2O$. Ber. C 62.02, H 5.21.

Gef. » 62.27, » 5.33.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 67.24, H 4.70.

Gef. » 67.55, » 4.82.

Das neue Präparat bildet dunkelrothe und röthlichbraune Blättchen und Täfelchen mit schönem, blauem Reflex, oft zu sägeförmigen Aggregaten vereinigt; unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle in der Durchsicht grüngelb, aber dunkelroth, wo zwei Krystalle sich kreuzen. Die Farbe des Pulvers ist bläulich braunroth und wird bei 110–140° ziegelroth bis hochroth; beim Aufbewahren geht die Farbe der erhitzten Substanz, auch bei Ausschluss von Feuchtigkeit, im Laufe einiger Tage in braun über, aber bei erneutem Erhitzen wird das Roth wieder hervorgerufen.

Azophenol β zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie α ; grösser fanden wir die Löslichkeit in Benzol, nämlich bei 17° im Mittel von 3 Versuchen = 1:1500. Die Farbe der ätherischen Lösung ist mehr orangestichig gelb als bei α .

Der Schmelzpunkt des Rohproductes von β lag bei 208°, der umkrystallisirten Substanz bei 210°; bei fortgesetztem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf 212°. Dabei würde das β -Azophenol auch im Aussehen der α -Form ähnlicher. Es ist nicht ausgeschlossen, dass es dabei in eine Mischung der beiden Modificationen übergegangen ist, allein beim Erhitzen entstand stets wieder das rein rothe Pulver. Versuche, die β -Form in α umzuwandeln, haben wir angestellt durch Umfällen des Azophenols aus alkalischer Lösung, durch Ueberführung in Chlorhydrat und Isolirung aus dem Salze, endlich durch wiederholtes Ver-

schmelzen mit Aetzkali bei 200°; diese Versuche misslingen, hingegen erhielten wir das grüne Pulver der wasserfreien α -Modification bei Destillation einer Probe von β im Vacuum, freilich in schlechter Ausbeute, da der grösste Theil der Substanz Zersetzungen anheim fiel.

Während wir bei diesen Behandlungen und dem Umkrystallisiren der β -Form nie beim Erhitzen grün werdende Mischpräparate erhielten, verwandelt sich α -Azophenol beim Kochen mit feuchtem Aether in offenkundige Mischungen. Der gelb gefärbte Rückstand, den man beim Verdampfen solcher Aetherlösungen erhält, nimmt bei raschem Erhitzen, namentlich von kleinen, dünn ausgebreiteten Portionen, hochrothe Farbe an, immer bei Versuchen im Reagensglas. Bei langsamerem Entwässern grösserer Portionen, in dickerer Schicht, färbt sich das Pulver theils grün, theils roth, und daran wird auch nichts geändert durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

o-Azophenol.

Das von P. Weselsky und R. Benedikt¹⁾ beschriebene *o*-Azophenol haben wir nach der Methode dieser Autoren durch Kalischmelze von *o*-Nitrophenol mit der bei der *p*-Verbindung erwähnten kleinen Abänderung dargestellt. In dem Azofarbstoff fanden wir eine Beimischung, die zum grossen Theil schon beim Auflösen und Umkrystallisiren zurückbleibt, und die sich schliesslich quantitativ beiseitigen lässt, wenn man die alkalische Lösung des Azophenols mit Benzol wiederholt ausschüttelt. Das indifferente Nebenproduct, rothe Krystallblätter, tiefblau löslich in Schwefelsäure, grün fluorescirend in Benzol, war Triphenodioazin.

0.1844 g Sbst.: 0.5098 g CO₂, 0.0603 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₂N₂. Ber. C 75.48, H 3.52.

Gef. » 75.40, » 3.65.

o-Azophenol löst sich in 60 Theilen kalten Benzols, leicht in warmem. Es krystallisirt daraus wie aus Alkohol in goldgelben, stark glänzenden Blättchen oder orangefarbigen, langen Nadeln; letztere zeigen schwachen bläulichen Reflex. Pulver tiefgelb, Schmp. 172° (nach Weselsky und Benedikt 171°). Es krystallisirt unter allen Umständen wasserfrei. *o*-Azophenol reagirt in ätherischer oder benzolischer Lösung weder in der Kälte, noch beim Kochen mit Silberoxyd.

Der *o*-Azokörper nimmt in trockner Ammoniakatmosphäre genau 1 Mol. Ammoniak auf. Er bildet ein kaffeebraunes Ammoniumsalz, das beim Liegen an der Luft oder über Schwefelsäure rasch sein Ammoniak verliert, und zwar ohne Hydratbildung. Durch peinlichen

¹⁾ Ann. d. Chem. 196, 344 [1879].

Ausschluss von Feuchtigkeit liess sich die Reaction mit Ammoniak verzögern, aber nicht verhindern. Ganz anders, wenn das *o*-Azophenol zum Schmelzen erhitzt oder im Vacuum sublimirt oder destillirt worden ist. Es geht dabei in eine Form über, die absolut nicht mit Ammoniakgas reagirt, nicht etwa deshalb, weil sie trockner ist, sondern auch dann nicht, wenn man dem Präparat durch längeres Liegen an der Luft Gelegenheit bietet, etwas Feuchtigkeit aufzunehmen. Setzt man aber ein solches Präparat in einem mit wässrigem Ammoniak beschickten Exsiccator stundenlang einem Ammoniakstrom aus, so entsteht schliesslich wieder das Ammoniumsalz; auch durch Umkrystallisiren geht die indifferente Form des Azophenols alsbald in die reactionsfähige zurück.

Tabelle III.

Bildung des Monoammoniumsalzes von *o*-Azophenol.
(Ber. für Aufnahme von 1 Mol. NH_3 : 7.96 pCt.)

Präparat	Trocknung	Versuchsdauer Stdn.	Substanz g	Gewichtszunahme üb. NH_3 g	Proc.
Krystalle aus Alkohol . . .	über H_2SO_4	21	0.2608	0.0201	7.04
Krystalle aus Alkohol (Blättch.)	über H_2SO_4	15	0.3111	0.0227	7.26
Krystalle aus Alkohol (Nadeln)	über H_2SO_4	18	0.2137	0.0154	7.21
Krystalle aus Weingeist . .	über H_2SO_4	14	0.3441	0.0263	7.64
Dasselbe Präparat, nach Disso- ciation des Ammoniumsalzes über H_2SO_4	1 Std. auf 100 —110° erhitzt	12	0.3414	0.0254	7.44
Krystalle aus Weingeist . .	2 Stdn. bei 100—110°	18	0.3492	0.0017	0.49
Dasselbe Präparat, erneut aus Benzol umkrystallisirt . .	über H_2SO_4	18	0.2082	0.0144	6.92
Krystalle aus Alkohol . . .	bei 120°	15 und 18	0.2596	0.0097 und 0.0146	3.74 u. 5.62
Krystalle aus Weingeist . .	2 Stdn. bei 130°	24 u. 38	0.2005 0.2816	0.0002 und 0.0152 0.0005 und 0.0221	7.58 7.85
Dasselbe Präparat, nach Disso- ciation des Ammoniumsalzes über H_2SO_4	—	6	0.2005 0.2816	0.0145 0.0213	7.23 7.56
Krystalle aus Alkohol (Blättch.)	bei 130°	40	0.3042	0.0005	0.16
Krystalle aus Weingeist . .	36 Stdn. über P_2O_5 i. Vacuum	7 und 17	0.2134	0.0003 und 0.0151	7.06
Geschmolzene Substanz . .	lufttrocken	32	0.2784	0	0
Im Vacuum destillirt. Substanz	lufttrocken	60	0.2676 0.2355	0 0	0 0
Dasselbe Präparat, nach er- neutem Umkrystallisiren aus Benzol	über H_2SO_4	21	0.2854	0.0160	6.14

m-Azophenol.

Der *m*-Azokörper ist von E. Klappert¹⁾ (im Laboratorium von Elbs) durch elektrochemische Reduction des Nitrophenols und dann von K. Elbs und W. Kirsch²⁾ durch Diazotiren und Umkochen aus *m*-Azoanilin dargestellt worden. Er lässt sich aber auch (entgegen der Angabe von P. Weselsky und R. Benedikt) leicht durch Kalischmelze von *m*-Nitrophenol gewinnen. Eine zu heftige Reaction wird vermieden, wenn man wieder das gepulverte Ausgangsmaterial (5 g) mit gleich viel Wasser verrührt, mit 20 g Aetzkali langsam bis zum völligen Lösen anwärmt und dann erst höher erhitzt. Ausbeute an umkrystallisirtem Azophenol 0.75 g. Hell broncegelbe, metallisch glänzende Blättchen; Schmelzpunkt 205°, wie Elbs und Kirsch angeben. Reagirt in ätherischer Lösung nicht mit Silberoxyd.

m-Azophenol krystallisirt wasserfrei. In exsiccatorrocknem Zustand absorbt es Ammoniak, wobei die Farbe röthlich braun wird; die bei erreicherter Constanz aufgenommene Menge lag zwischen 1 und 2 Mol. Ammoniak. Das Salz dissociirt ohne Hydratbildung.

0.2392, 0.2997, 0.3292 g Sbst. nahmen auf 0.0310, 0.0401, 0.0431 g NH₃ entsprechend 12.96, 13.38, 13.09 pCt.

553. J. Houben und Hans Doescher: Ueber Hydropinensulfinsäure, Hydropinencarbithiosäure, Thioborneol und Thiocampher.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Soeben veröffentlichen W. Borsche und W. Lange³⁾ eine Abhandlung, deren Inhalt sich zum grossen Theil mit Untersuchungen deckt, die wir vor einiger Zeit gemeinsam unternommen haben, um das von dem Einen von uns aus Pinenchlorhydrat gewonnene Hydropinenmagnesiumchlorid noch eingehender mit dem Bornylmagnesiumchlorid zu vergleichen und in seinen Reactionen zu erforschen⁴⁾. Wir theilen daher die bis jetzt gewonnenen Ergebnisse mit.

Hydropinensulfinsaures Natrium.

50 g wasser- und säure-freies, festes Pinenchlorhydrat wurden nach der von Houben⁵⁾ angegebenen Methode mittels 50 g Aether und

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 791 [1902].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 67, 265 [1903].

³⁾ Diese Berichte 39, 2346 [1906].

⁴⁾ Ein Theil dieser Untersuchungen bildet den Inhalt einer am 21. Mai dieses Jahres eingereichten Patentanmeldung, in welcher bereits genaue Angaben und Constanten enthalten sind.

⁵⁾ Diese Berichte 38, 3799 [1905].