

**215. Richard Willstätter und Max Benz:
Zur Kenntnis der Azophenole. II.**

[Mitteilung aus dem chem. Laborat. d. schweizer. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 26. März 1907.)

Die isomeren Formen von μ -Azophenol.

μ -Azophenol haben wir vor kurzem durch Oxydation zum Chinonazin und Wiederreduzieren in ein Isomeres übergeführt¹⁾. Es handelt sich bei den zwei Formen nicht bloß um Polymorphie, sondern um eine Isomerie, die in Lösungen und Salzen erhalten bleibt. Strukturisomerie gemäß den Chinon- und Phenolformeln der Oxyazokörper liegt nicht vor; wohl möglich erscheint die Annahme einer geometrischen Isomerie im Sinne der Theorie von A. Hantzsch und A. Werner.

Wir haben diese Isomerie eingehender untersucht und wollen neue Bestätigungen dafür mitteilen; es hat sich insbesondere gezeigt, daß das Isomerieverhältnis bei den Acetylverbindungen erhalten bleibt. Die Untersuchung gestaltete sich kompliziert und schwierig, einmal durch zahlreiche Übergänge zwischen den zwei Formen und dann durch das Auftreten der beiden Isomeren in je zwei Modifikationen. Wir wollen uns von der Veröffentlichung unserer Beobachtungen nicht dadurch abhalten lassen, daß es verfrüht erscheint, sie theoretisch zu deuten. Man mag bei der Betrachtung der differierenden Modifikationen jeder einzelnen isomeren Form an die Anschauungen von E. Knövenagel²⁾ über Motoisomerie denken.

Das α -Azophenol haben wir schon in der ersten Mitteilung wasserfrei in zwei Modifikationen beschrieben. Die in der Hitze entwässerte Substanz, wie die wasserfreien Krystallisationen sollen α_1 heißen, das bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum entwässerte Präparat α_2 .

α_1 nimmt an feuchter Luft kein Wasser auf, dagegen absorbiert es schnell Ammoniakgas.

α_2 absorbiert 1 Mol. Wasser; es reagiert langsamer mit Ammoniak und auch mit Silberoxyd; beim Erhitzen geht es über in α_1 .

Auch β -Azophenol bildet zwei Modifikationen, die äußerlich ähnlich sind. Mit β_1 bezeichnen wir das Reduktionsprodukt von Chinonazin, mit β_2 das aus α in feuchter, ätherischer Lösung oder in kon-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3492 [1906].

²⁾ Diese Berichte **36**, 2803 [1903] und **40**, 508 [1907].

zentriert-schwefelsaurer Lösung entstandene Isomere. β_1 ist beständig und vermag α in β zu verwandeln; β_2 geht leicht wieder über in α .

Zwischen α - und β -Azophenol existiert ein quantitativer Unterschied im Verhalten der in der Hitze entwässerten Substanz an feuchter Luft, indem β sich mit Wasser verbindet. Hand in Hand damit geht ein qualitativer Unterschied; wasserfreies α zeigt dunkelgrüne, β rote Farbe. Für die Untersuchung der Isomeren war deshalb unsere Methode: Trocknung bei 130° und Aufstellen in feuchter Kammer.

Gemische von α_1 und β_1 nehmen Wasser auf im richtigen Verhältnis zur Zusammensetzung der Mischungen.

Die Mischung von 0.3702 g α und 0.1618 g β nahm auf: 0.0121 g H_2O = 2.28 % statt ber. 2.55 %. Zusammensetzung der Mischung: angewandt 69.65 % α , 30.35 % β ; gefunden 72.93 % α , 27.07 % β .

Umwandlung von β_2 in α .

Mischungen von α mit β_2 zeigen ein anderes Verhalten, indem β_2 allmählich aus der Mischung verschwindet.

I. α wurde in feuchter ätherischer Lösung eine Stunde lang gekocht. Nach dem Isolieren und Trocknen bei 130° nahmen 0.4354 g Sbst. auf: 0.0164 g H_2O = 3.77 %, entsprechend 55.21 % α und 44.79 % β . Nach nochmaligem Trocknen bei 130° betrug die Aufnahme von Wasser 0.0038 g für 0.4347 = 0.87 %, entsprechend 89.61 % α und 10.39 % β .

II. Eine Mischung von α und β_2 wurde dargestellt durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf α . 0.4718 g, bei 130° getrocknet, nahmen auf: 0.0260 g H_2O = 5.51 %, entsprechend 34.47 % α und 65.53 % β . Dann wurde das Gemisch in Lauge gelöst, mit CO_2 gefällt und wieder getrocknet. 0.4551 g nahmen auf: 0.0036 g H_2O = 0.79 %, entsprechend 90.59 % α und 9.41 % β .

Umwandlung von α in β_1 in alkalischer Lösung.

α -Azophenol bleibt in alkalischen Lösungen unverändert und wird beim Ansäuern wieder als α gefällt. Wenn man aber die alkalische Lösung mit einer nicht zu geringen Menge von β_1 versetzt, so wird α in die stabile Form β_1 übergeführt. Ein Zusatz von einigen Prozenten β_1 war auch bei langem Stehen der alkalischen Lösung ohne Einfluß; hingegen verlief die Umwandlung beim Zusatz von etwa der gleichen Menge β_1 vollständig, auch bei sofortigem Ausfällen mit Kohlensäure.

I. Auflösen von 0.5007 g α und 0.0261 g β_1 in Lauge, Fälln mit CO_2 , Trocknung bei 130° . 0.4135 g nehmen auf 0.0009 g H_2O = 0.22 %.

II. Auflösen von 0.4515 g α und 0.0534 g β_1 in Lauge, Fälln, Trocknen. 0.4093 g nehmen auf 0.0144 g H_2O = 3.52 %.

III. Auflösen von 0.3009 g α und 0.1949 g β_1 , Fälln, Trocknen. 0.3794 g nehmen auf 0.0311 g H_2O = 8.20 %.

IV. Auflösen von 0.2428 g α und 0.2668 g β , Fallen, Trocknen. 0.3989 g nehmen auf 0.0331 g H_2O = 8.29 %.

Nr.	Angewandte Mischung		Gefundene Mischung	
	α	β	α	β
I	95.05	4.95	97.4	2.6
II	89.42	10.58	58.2	41.8
III	60.67	39.33	2.5 ^{*)}	97.5
IV	47.65	52.35	1.3 ^{*)}	98.7

*) Das erhitzte Präparat war rein rot, die Abweichung von 100 % β liegt innerhalb der Fehlergrenze des Versuches.

α und β erleiden durch Schwefelsäure wechselseitige Umwandlung.

Azophenol ist leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure. Beim kurzen Stehen (10 Minuten bis eine Stunde) der Lösung in reinem Monohydrat werden α_1 und β_1 fast nicht verändert [Versuch I bis IV der Tabelle I]. Die Lösung wurde mit Wasser gefällt und das Azophenol von beigemischter Sulfosäure befreit durch Aufnehmen mit verdünnter Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure. Bei langdauernder Einwirkung von Monohydrat verwandelte sich die Azoverbindung vollständig in Sulfosäure.

Auf dieses Verhalten der Azophenole gründet sich die Untersuchung der unten beschriebenen Acetylverbindungen; die rasche Hydrolyse mit Monohydrat gibt ein zuverlässiges Resultat, da unter diesen Bedingungen der Hydrolyse die Isomerie der Azophenole nicht beeinflusst wird, Rascher umlagernd als 100-prozentige Schwefelsäure wirkt eine etwas wasserhaltige Säure; es findet teilweise Umwandlung statt von β in α und von α_1 in β_2 [Versuch V bis X der Tabelle I]. Die Wirkung der Schwefelsäure ist von ihrem Wassergehalt abhängig; verschiedene annähernd 100-prozentige Säuren ergaben differierende Resultate. Das Gemisch von α und β in Schwefelsäure nähert sich einem Gleichgewicht. Aber seine Zusammensetzung läßt sich nicht genau bestimmen, und überhaupt hatet der Untersuchung der Gemische stets Unsicherheit an, weil eben die verschiedenen Modifikationen von α und β unter vielfältigen Bedingungen sich umwandeln. Es steht nur fest, daß aus reinem α sowie aus reinem β in starker Schwefelsäure überhaupt Gemische entstehen, während Monohydrat bei kurzer Einwirkung fast keine Änderung bewirkt.

Tabelle I.
Einwirkung von Schwefelsäure auf Azophenol.

Nr.	Ausgangssubstanz	Gehalt der Schwefelsäure an H ₂ SO ₄	Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure	Farbe der erhitzten Substanz	Substanz bei 130° entwässert	Gewichtszunahme in feuchter Kammer	%,	Zusammensetzung in %	
								α	β
I	α ₁	100	10 Min.	grün mit wenig rot	0.5202	0.0017	0.38	96.1	3.9
II	α ₁	100	1 Std.	» » » »	0.4290	0.0017	0.39	95.3	4.7
III	β ₁	100	10 Min.	rot	0.5503	0.0462	8.40	0	100.0
IV	β ₁	100	1 Std.	»	0.4058	0.0335	8.26	1.8	98.2
V	α ₂	98	1 Std.	grün und rot	0.4842	0.0106	2.19	74.0	26.0
VI	β ₁	98	1 Std.	rot und dunkel	0.3504	0.0205	5.85	30.4	69.6
VII	α ₁	gegen 100	15 Min.	» » » »	0.4139	0.0105	2.54	69.8	30.2
VIII	α ₁	» 100	20 Stdn.	rot	0.3926	0.0233	5.93	29.4	70.6
IX	β ₁	» 100	15 Min.	» » » »	0.2726	0.0217	7.96	5.4	94.6
X	β ₁	» 100	20 Stdn.	» » » »	0.2364	0.0156	6.60	21.5	78.5

Tabelle II.
Verseifungsprodukte von Azophenylacetat.

Ausgangsmaterial für das Acetyl-derivat	Bezeichnung des Acetylderivates	durch Hydrolyse gewonnenes Azophenol, bei 180° entwässert	Farbe der erhitzten Kristalle	Gewichtszunahme in feuchter Kammer	Gewichtszunahme in %	Zusammensetzung des Azophenols in %	
						α	β
β ₁	alkalisch, frisch	0.3892	rein rot	0.0327	8.40	0	100.0
β ₁	» » » »	0.4314	»	0.0327	8.26	1.8	98.2
β ₁	sauer, frisch	0.3688	rot und grün	0.0259	7.02	16.5	83.5
β ₁	» » » »	0.4326	dunkelrot	0.0287	6.63	21.1	78.9
β ₁	sauer, 2 Tage aufbewahrt	0.5045	schwarzgrün mit etwas rot	0.0028	0.56	93.4	6.6
β ₁	sauer, mehrmals umkristallisiert	0.4696	» » » »	0.0011	0.23	97.2	2.8
α	sauer, einmal umkristallisiert	0.4744	» » » »	0.0010	0.21	97.5	2.5
α	sauer, mehrmals umkristallisiert	0.4414	» » » »	0.0009	0.20	97.7	2.3
α	sauer, umkrist., im Vak. destill.	0.4903	» » » »	0.0004	0.08	99.0	1.0
α	sauer, frisches Rohprodukt	0.4487	grün und rot	0.0040	0.89	89.4	10.6

p-Azophenylacetat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}-)_2$.

Die Acetylverbindung gewinnt man nach dem Verfahren von J. Thiele¹⁾ durch Auflösen von Azophenol in Essigsäureanhydrid (10 Gew.-Teile) unter Zufügen einer Spur Schwefelsäure und kurzes Aufkochen; beim Erkalten erstarrt die dunkel orangerote Lösung zu einem Brei schöner Krystallnadeln. Man isoliert das Produkt am besten durch vorsichtiges Verdünnen mit Alkohol. In alkalischer Flüssigkeit führen wir die Acetylierung aus, indem wir Azophenol in wenig mehr als der erforderlichen Menge sehr verdünnter Natronlauge aufnehmen und die Lösung alternierend mit kleinen Portionen von Essigsäureanhydrid und verdünnter Lauge unter kräftigem Umschütteln versetzen, bis sie annähernd entfärbt ist. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig, worin sie in der Hitze ziemlich leicht, kalt schwer löslich ist, erhielten wir die Verbindung in gelben Prismen und Nadeln, die bei 197° erweichen und bei 198—199° schmelzen. Die Substanz siedet ohne erhebliche Zersetzung, im Vakuum ganz unzersetzt; sie erstarrt dann zu dunkelgelben Prismen.

0.2382 g Sbst.: 20.2 ccm N (15°, 728 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 9.42. Gef. N 9.46.

Die Acetylverbindung wird von verdünnter, wäßriger Lauge selbst beim Kochen sehr langsam verseift, dagegen fast augenblicklich von konzentriertem, alkoholischem Kali, ebenso durch konzentrierte Schwefelsäure. Um die Zugehörigkeit des Derivates zum α - oder β -Azophenol zu ermitteln, bewirkten wir die Verseifung in wenigen Minuten durch Anreiben der fein gepulverten Substanz mit Monohydrat (10 ccm für 1 g Sbst.); sobald Lösung eingetreten, war die Hydrolyse beendet, und das Azophenol wurde ohne Verzug isoliert.

Das Azophenylacetat, mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert, ist α -Verbindung, gleichgültig, ob aus α - oder β -Azophenol, sauer oder alkalisch gewonnen. β -Acetylverbindung liegt in reiner Form vor in dem in alkalischer Lösung frisch bereiteten Derivat aus β_1 , gemischt mit α in der in saurer Lösung frisch aus β gewonnenen Substanz. Außerdem enthält auch die sauer oder alkalisch frisch dargestellte Acetylverbindung von α einen Anteil von β -Derivat.

Das Produkt alkalischer Acetylierung von β zeigt etwas tiefere Farbe und schmilzt in rohem Zustande bei 192°.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1247 [1898].

Durch Acetylieren von β -Azophenol, Umkrystallisieren aus Eisessig und Verseifen erhält man also α ; mithin ist das eine Methode zur Zurückverwandlung von β - in α -Azophenol.

p-Azophenylbenzoat, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N-)_2$.

Die Dibenzoylverbindung wurde nach der Methode von Schotten und Baumann dargestellt und, da ihr Monobenzoat beigemischt war, durch Lösen in (ca. 100 Teilen) Chloroform und Ausschütteln mit Natronlauge gereinigt. Sie ist in Alkohol und Äther fast unlöslich, in Petroläther unlöslich, in Benzol und Xylol heiß ziemlich leicht, kalt sehr schwer löslich. Daraus krystallisiert die Substanz in rötlichgelben Blättchen mit starkem Schiller.

0.3295 g Sbst.: 19.7 ccm N (15°, 728 mm).

$C_{26}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 6.65. Gef. N 6.67.

Bei rascher Verseifung durch konzentrierte Schwefelsäure gaben umkrystallisierte Präparate des Benzoylderivates, sei es, daß es aus α - oder β -Azophenol dargestellt worden war, annähernd einheitliches α -Azophenol.

Das Azophenylbenzoat hat zwei scharfe Schmelzpunkte. Die krystallisierte Substanz verwandelt sich bei 210.5—211.5° in eine trübe Schmelze, die aus flüssigen Krystallen besteht. Bei 249—251° geht sie in eine normale, klare Schmelze über. Die über diesen Umwandlungspunkt hinaus erhitzte isotrope Flüssigkeit trübt sich beim Abkühlen wieder bei 251—250° durch die Bildung der anisotropen Flüssigkeit. Die Erscheinung ist mit bloßem Auge leicht zu beobachten. Es ist von Interesse, daß sich diese reine Azoverbindung den Beispielen krystallinisch-flüssiger Substanzen anreicht, die O. Lehmann, L. Gattermann, D. Vorländer u. a. namentlich in der Reihe der Azoxyverbindungen beobachtet haben.

p-Azoanisol, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N-)_2$.

Die beiden Modifikationen des Azophenols gaben den nämlichen Methyläther, verglichen nach dem Umkrystallisieren.

Er läßt sich durch Digerieren der alkalischen Auflösung von Azophenol mit Dimethylsulfat gewinnen und durch Ausschütteln der ätherischen Lösung des Rohproduktes mit verdünnter Lauge reinigen. Das Azoanisol ist in Alkohol und Holzgeist kalt schwer, heiß ziemlich leicht, in Benzol leicht, in Äther ziemlich leicht, in Petroläther sehr schwer löslich. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet es sattgelbe Prismen und Blättchen, die bei 160.5—162.5° klar schmelzen (kurz vorher erweichend). Die Verbindung ist schon erwähnt worden von Th. Rotarski¹⁾ mit dem Schmp. 160—162°, und von

¹⁾ Diese Berichte 36, 3158 [1903].

R. Schenck und E. Eichwald¹⁾, die 158—161° angeben. Da zwei Analysen mit zu hohem Wasserstoffgehalt veröffentlicht worden sind, sei die Zusammensetzung unseres Präparates angegeben.

0.2367 g Sbst.: 0.6005 g CO₂, 0.1220 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 69.37, H 5.82.

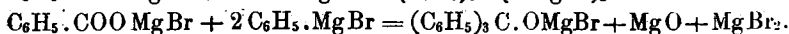
Gef. » 69.19, » 5.77.

216. G. Schroeter: Über die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid²⁾.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. März 1907.)

Bei dieser Reaktion entsteht, wie ich in meiner ersten Mitteilung vor 3 Jahren zeigte, unter Umständen Triphenylcarbinol als Hauptprodukt. Seither sind einige Arbeiten von anderen Seiten erschienen, welche zu der meinigen Beziehung haben. Zu einer Erwiderung werde ich durch eine Publikation von Richard Meyer und Karl Tögel³⁾ veranlaßt, welche mir erst verspätet zu Gesicht kam. Diese Herren haben, wie ich, bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung unter gewissen Bedingungen neben wenig Benzoesäure Triphenylcarbinol u. a. m. erhalten. Aus einer großen Zahl von Versuchen folgern sie, daß hierfür 1. der Zusatz von etwas Wasser oder Alkohol, 2. Temperaturerhöhung notwendig sei. Demgegenüber betone ich, daß ein Zusatz von Wasser oder Alkohol für die Bildung des Triphenylcarbinols nicht notwendig ist, was ich aus meinen früheren Versuchen schließen und durch neuere bestätigen konnte. Wichtig aber ist 1. die Temperatur, 2. die Menge der zur Wirkung kommenden Kohlensäure, d. h. das Tempo des Einleitens des Gases in die ätherische Phenylmagnesiumbromidlösung. Die Bildung des Triphenylcarbinols und Benzophenons (s. l. c.) aus C₆H₅.MgBr und Kohlensäure erfolgt nämlich so, daß in erster Phase ein Teil der C₆H₅.MgBr in C₆H₅.COOMgBr übergeführt wird, das letztere aber mit noch unverändertem C₆H₅.MgBr weiter reagiert nach den Gleichungen:



¹⁾ Diese Berichte **36**, 3873 [1903].

²⁾ Erste Mitteilung vergl. diese Berichte **36**, 3004 [1903].

³⁾ Ann. d. Chem. **347**, 55 [1906]: Die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid.