

**339. J. T. Hewitt: Zur Kenntnis der Amino-azoverbindungen.**

(Eingegangen am 23. Mai 1908.)

Die kürzlich erschienene Abhandlung von Hrn. Hantzsch über Helianthin<sup>1)</sup> veranlaßt mich, die Resultate einiger Versuche jetzt mitzuteilen. Obwohl mit Ausnahme der Verschiedenheit des Spektrums in saurer und alkalischer Lösung kein Beweis für die Richtigkeit der von Hantzsch vermuteten Umlagerung existiert, kann die Sache kaum auf andere Weise erklärt werden. In der Tat habe ich selbst vor kurzem genau dieselben Formeln für die sogenannte Dimethylaminoazobenzolsulfosäure und ihr Natriumsalz gegeben<sup>2)</sup>. Wie in der nächstfolgenden Abhandlung von Hrn. Fox ersichtlich ist, kann die chinoide Formulierung der freien Säure durch ihre Reaktion bewiesen werden. Von ganz verdünnter Salpetersäure wird Helianthin schon bei gewöhnlicher Temperatur gespalten; es entstehen eine Diazoverbindung und 2.4-Dinitro-monomethylanilin unter Abspaltung einer Methylgruppe. Ähnliche Spaltungen sind mehrmals unter den Oxyazokörpern beobachtet worden<sup>3)</sup>, meistens unter dem Einfluß starker Säuren<sup>3)</sup>.

Durch verdünnte Salpetersäure werden die Oxyazokörper als wahre Phenole im hydroxylierten Kern nitriert<sup>4)</sup>, erst in starker Schwefelsäurelösung tritt die Nitrogruppe in den nichtphenolischen Kern ein, ein Beweis dafür, daß die Oxyazokörper mit Säuren Salze der Chinonhydrazone liefern. Es ist somit klar, daß die Spaltung eines Oxyazokörpers durch starke Salpetersäure oder Brom wirklich als Spaltung eines diesem entsprechenden chinoiden Salzes aufzufassen ist. Nach Schmidt soll die Hydroxylgruppe ihres orientierenden Einflusses wegen eine Verdrängung der Azogruppe veranlassen; es ist auch von ihm die Annahme gemacht worden, daß der Spaltung die Oxydation der Azo- zur Azoxygruppe vorangeht.

Ich selbst möchte den Vorgang auf andere Weise erklären. Durch Einwirkung von Brom auf Oxyazobenzol (Bromwasserstoff anwesend) entsteht bekanntlich das 3.5.4'-Tribrom-4-oxyazobenzol<sup>5)</sup>, das durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1187 [1908].

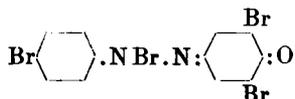
<sup>2)</sup> Analyst **33**, 87 [1908].

<sup>3)</sup> Meldola und Morgan, Journ. Chem. Soc. **55**, 603 [1889]; Armstrong, Proc. Chem. Soc. **15**, 243 [1899]; **16**, 158 [1900]; Schmidt, diese Berichte **38**, 3201, 4022 [1905]; Hewitt und Walker, Journ. Chem. Soc. **89**, 184 [1906].

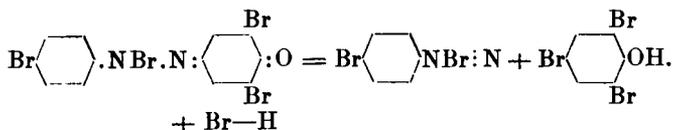
<sup>4)</sup> Hewitt, Journ. Chem. Soc. **77**, 99 [1900]; Hewitt und Fox, *ibid.* **79**, 49 [1901]; Hewitt und Lindfield, *ibid.* **79**, 155.

<sup>5)</sup> Hewitt und Aston, Journ. Chem. Soc. **77**, 712, 810 [1900].

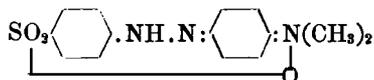
überschüssiges Brom in *p*-Bromphenyldiazoniumsalz und Tribromphenol gespalten wird. Erinnert man sich an die Bromamine, welche aus Acylarylaminen entstehen, so muß man auf ein Bromamin der Konstitution



als nächstes Produkt der Einwirkung von Brom auf das Tribromoxyazobenzol schließen. Ein solcher Körper würde sich sehr leicht unter Einwirkung von Säuren spalten und zwar im Sinne der Gleichung:



Die Anwendung einer ähnlichen Erklärung auf die Spaltung durch Salpetersäure wird näher von Hrn. Fox erörtert werden. Die Tatsache, daß Helianthin durch ganz verdünnte Salpetersäure gespalten wird, ist nur mit der chinoiden Formel der »freien Säure«



in Einklang zu bringen.

Die von Hrn. Hantzsch auf S. 1190 angeführten Zeichnungen der Absorptionsspektren des Helianthins und seines Natriumsalzes bedürfen einer Revision; nach ihm sollen Methylorange sowie Helianthin bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure Absorption bis fast  $\lambda = 600 \mu\mu$  zeigen. Vergleicht man seine Zeichnungen mit den von Hartley ausgeführten Messungen<sup>1)</sup>, oder untersucht man selbst die Absorption dieser Substanz, so sieht man leicht, daß die maximale Absorption der azoiden Verbindung schon bei weniger als  $500 \mu\mu$  liegt. Führt man durch Zusatz von Salzsäure die azoide in die chinoide Form über, so wird die maximale Absorption nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Vergleicht man Methylorange mit der entsprechenden Verbindung aus Diazosulfanilsäure und Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin, so findet man, daß in der azoiden Form die maximale Absorption der beiden Verbindungen ungefähr bei derselben Wellenlänge liegt. Lagert man durch Zugabe von Salzsäure die Substanzen in die chinoiden, inneren Salze um, so wird die Verschiebung eine

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 51, 192 [1887]; Kayser, Handbuch der Spectrographie 3, 262.

größere bei der Naphthalin- als bei der Benzolverbindung. Diese möchte ich als bedingt durch die längere Kette konjugierter Doppelbindungen erklären<sup>1)</sup>.

Den Beweis für die Azostruktur des Aminoazobenzols ist schon von Hewitt und Walker geliefert worden<sup>2)</sup>. Behandelt man Aminoazobenzol mit Brom in eisessigsaurer Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Natrium, so wird es fast quantitativ in Benzolazo-2.6-dibromanilin übergeführt. Dieselbe Verbindung ist schon von Berju<sup>3)</sup> erhalten worden, er hat jedoch in alkoholischer Lösung gearbeitet und nicht für die Vernichtung des entstehenden Bromwasserstoffs gesorgt. Der von ihm gegebene Schmp. 152° ist unrichtig; die Substanz schmilzt in reinem Zustand bei 168° (korr.). Bereitet man die Verbindung nach den Angaben von Berju, so kann man den Schmelzpunkt bis auf die von Hewitt und Walker gegebene Zahl durch häufiges Umkrystallisieren steigern. Berju hat die Konstitution seiner Verbindung nicht bestimmt, die Reduktion zu 2.6-Dibrom-1.4-diaminobenzol ist von Hewitt und Walker ausgeführt worden. Nun ist Benzolazo-2.6-dibromanilin von Hantzsch und Hilscher in ihrer Abhandlung über Salze von Aminoazokörpern erwähnt worden<sup>4)</sup>; nach ihnen soll die Base bei 191° schmelzen! Ich habe daher die Bromierung des Aminoazobenzols wiederholt und unsere frühere Angaben völlig richtig gefunden.

4 g Aminoazobenzol und 5 g geschmolzenes Natriumacetat wurden in 40 g Eisessig heiß gelöst und nach dem Erkalten der entstandene Brei mit 6.5 g Brom in 13 g Eisessig versetzt. Das Produkt wurde abgenutscht, gewaschen und getrocknet; erhalten wurden 6.5 g (90% der Theorie). Es schmolz schon bei 161° (unkorr.), nach vorherigem Erweichen gegen 156°. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 165° (168° korr.), denselben Schmelzpunkt behielt die Substanz nach einem zweiten Umkrystallisieren. Walker hat schon früher die Substanz analysiert.

$C_{12}H_9N_3Br_2$ . Ber. C 40.56, H 2.56, Br 45.03.  
Gef. » 40.67, » 2.85, » 44.84.

East London College. London University.

<sup>1)</sup> Hewitt und Mitchell, Journ. Chem. Soc. **91**, 1258 [1907].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **91**, 1138 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **17**, 1403 [1884].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 1183 [1908].