

682. A. Korczynski: Über Addition von Chlorwasserstoff an einige organische Basen und Azoverbindungen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1908.)

Die Studien, die ich über anormale Ammoniumsalze angestellt habe¹⁾, ergaben, daß die durch Anwesenheit gewisser Gruppen und Atome (Chlor, Brom, Nitrogruppe) im aromatischen Kerne hervorgerufene Fähigkeit einer einbasischen Säure, mehr als ein Molekül moniak zu binden, nicht von der Stärke der Säure abhängt, so daß diese Betätigung der Nebervalenzen des Säurewasserstoffs höchst wahrscheinlich durch sterische Momente bedingt ist.

Diese Studien, welche in jeder Richtung fortgesetzt werden, habe ich auf Addition von Chlorwasserstoff an organische Basen ausgedehnt. Die bis jetzt erhaltenen Resultate teile ich kurz mit; mit weiteren Versuchen bin ich beschäftigt.

Die Absorption von absolutem Chlorwasserstoffgas wurde im Apparat von Ley und Wiegner²⁾ innerhalb weiter Temperaturgrenzen (Zimmertemperatur bis -75°) studiert. Analog zu den Ergebnissen, welche ich bei anormalen Ammoniumsalzen erhielt, konstatierte ich, daß das Maximum der dabei von Basen absorbierten Chlorwasserstoffmoleküle von der Stärke der Base nicht abhängt. Anilin, welches bekanntlich Salze wie $C_6H_5.NH_2, \frac{1}{2}HCl$ ³⁾ und $C_6H_5.NH_2, HCl$ bildet, liefert (in Form seines normalen Chlorhydrats angewandt) bei der Temperatur von -75° ein Salz $R.NH_2, 3 HCl$ ebenso wie das viel stärkere *p*-Toluidin. Dibrom-*p*-toluidin bindet bei -75° zwei Moleküle Chlorwasserstoff.

o- und *m*-Nitranilin liefern unter diesen Reaktionsbedingungen ein Salz Nitranilin, $3HCl$; *p*-Nitranilin dagegen bindet nur zwei Chlorwasserstoffmoleküle, obwohl es eine stärkere Base ist als die *o*-Verbindung. In dieser Beziehung macht sich die »negative« Wirkung der Nitrogruppe bei Nitranilin in der *p*-Stellung mehr geltend als in der *o*-Stellung, und dazu würde ein Seitenstück die Beobachtung bilden, welche ich gemacht habe⁴⁾, daß, wenn im Phenol- oder Benzoesäuremolekül nur eine Nitrogruppe sich befindet, dieselbe in der *p*-Stellung die Bildung der anormalen Ammoniumsalze mehr begünstigt, als in der *o*-Stellung.

¹⁾ Anzeiger d. Krak. Akad. d. Wiss. 1908, Heft 7.

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 590 [1905].

³⁾ Chem.-Ztg. 1908, 554.

⁴⁾ l. c.

Nebenbei habe ich einige Azoverbindungen in den Bereich meiner Studien gezogen, und obwohl die Resultate von meinem Standpunkt nicht viel ergaben, teile ich sie mit, weil die Zusammensetzung der Produkte von den auf anderem Wege gewonnenen ¹⁾ etwas abweicht, sowie auch deswegen, weil bei der Mehrzahl dieser Reaktionen Farbenveränderung konstatiert wurde.

0.0803 g Azobenzol absorbierten 20.2 ccm HCl (0°, 760 mm) = 0.0328 g HCl.

$C_6H_5.N_2.C_6H_5$, 2 HCl. Ber. HCl 28.64. Gef. HCl 29.00.

Die Temperatur schwankte zwischen 22° und 23°. Der Barometerstand schwankte zwischen 756 und 758 mm.

Das Additionsprodukt unterscheidet sich kaum in der Farbe vom Azobenzol.

0.0910 g *p*-Oxy-azobenzol absorbierten 19.8 ccm HCl (0°, 760 mm) = 0.0322 g HCl.

$C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH$, 2 HCl. Ber. HCl 26.9. Gef. HCl 26.1.

Die Temperatur schwankte zwischen 15° und 16°. Der Barometerstand war 765 mm.

Das Additionsprodukt ist dunkelrubinrot und scheint an der Luft ziemlich beständig zu sein.

0.0577 g Oxyazobenzol-methyläther absorbierten 13.0 ccm HCl (0°, 760 mm) = 0.0211 g HCl.

$C_6H_5.N_2.C_6H_4.OCH_3$, 2 HCl. Ber. HCl 25.6. Gef. HCl 26.6.

Temperatur 19°, Barometerstand 760 mm.

Das Additionsprodukt ist dunkelrotviolett.

0.0807 g Amino-azobenzol absorbierten 18.9 ccm HCl (0°, 760 mm) = 0.0298 g HCl.

$C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$, 2 HCl. Ber. HCl 27.3. Gef. HCl 27.0.

Die Temperatur war 22—23°, Barometerstand 756 mm.

Das Produkt ist dunkelviolett und vom normalen Salze durch Farbe gar nicht zu unterscheiden.

0.1042 g Dimethylamino-azobenzol absorbierten 27.4 ccm HCl (0°, 760 mm) = 0.0445 g HCl.

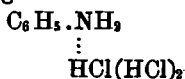
$C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, 3 HCl. Ber. HCl 32.7. Gef. HCl 30.0.

Die Absorption ist nicht vollständig, weil die Substanz trotz angewandter Vorsichtsmaßregeln infolge der Reaktionswärme zusammenbackt. (Zwei Mol. Chlorwasserstoff verlangen 24.5 %.) Die Temperatur schwankte zwischen 15° und 18°, der Barometerstand war 770 mm.

Die entstandene Verbindung ist violett.

¹⁾ Vergl. Vorländer, diese Berichte **37**, 1644 [1904]; Logothetis, Dissertat., Halle 1904.

Was die Erklärung der Formel derartiger Verbindungen wie $C_6H_5 \cdot NH_2$, 3 HCl anbelangt, so könnte man der Theorie der Nebenvalenzen zufolge sie etwa folgendermaßen deuten:



wobei Chlorwasserstoff polymer vorliegen würde, oder direkt annehmen, daß bei diesen Reaktionsbedingungen der Stickstoff auch in anderer Wertigkeit auftritt. Letztere Frage ist noch aktueller in Bezug auf die Hydrochloride der β -Phenyl- β -aminopropionsäure¹⁾, des Skatosins, sowie des Dimethylanilins²⁾, welche bei gewöhnlicher Temperatur (bei der ersten Verbindung sogar bei 100°) beständig sind und drei resp. zwei Moleküle Chlorwasserstoff enthalten.

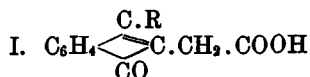
683. Hans Stobbe:

Die Farbe der Indon-essigsäuren und ihrer Semicarbazone.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1908.)

Von den Indonessigsäuren der allgemeinen Formel I:



sind bisher beschrieben worden das Anfangsglied³⁾ der Reihe (R=H), ferner die Methylindonessigsäure⁴⁾ (R=CH₃) und die Phenylindonessigsäure⁵⁾ (R=C₆H₅). Sowohl die Säuren selbst, als auch ihre leicht darstellbaren Semicarbazone (Formel II) bilden Krystalle in folgenden Farben:

	Säure	Semicarbazon
1. Indonessigsäure	citronengelb	helleitronengelb
2. Methylindonessigsäure	citronengelb	helleitronengelb
3. Phenylindonessigsäure	orange	citronengelb

Zur genaueren Ermittlung der teilweise wenig ausgeprägten Farbunterschiede habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Otto Horn zunächst

¹⁾ Posner, diese Berichte **33**, 2319 und 2719 [1905].

²⁾ Scholl und Escales, diese Berichte **30**, 3134 [1897].

³⁾ Diese Berichte **41**, 3983 [1908]. ⁴⁾ Diese Berichte **37**, 1619 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte **35**, 1727 [1902].