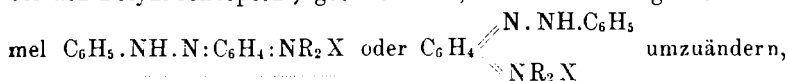


### 314. A. Hantzsch: Über die Salze von Azobenzol, sowie von Amino- und Oxy-azokörpern mit Mineralsäuren.

(Eingegangen am 14. Mai 1909.)

Vor einiger Zeit habe ich nachgewiesen, daß Aminoazobenzole mit farblosen Säuren teils gelbe azoide, teils violette chinoide Salze erzeugen<sup>1)</sup>. Die vorliegende Arbeit ergänzt zunächst den damals noch nicht ganz einwandfreien Beweis, daß die gelben Salze, deren Typus in den Azobenzol-trimethyl-ammoniumsalzen,  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 X$ , konstitutiv unveränderlich festgelegt ist, tatsächlich der analogen Formel  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NR_2H \cdot X$  entsprechend wirkliche Azobenzolderivate sind, und vor allem, daß die violetten Salze nur »chinoide« Salze sein können. Die den letzteren beigelegte Strukturformel  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:NR_2 X$  wäre allerdings eigentlich deshalb, weil der wahre Chromophor durch Beteiligung zweier ungesättigter Gruppen an der Salzbildung, z. B. zweier Nitrogruppen bei den Polynitrokörpern<sup>2)</sup> gebildet wird, etwa zu der folgenden Formel



welche die Teilnahme der zwei positiven Ammoniakreste an der Bindung des Anions zum Ausdruck bringt. Da aber derartige kompliziertere Formeln für die Darlegung der hier behandelten Verhältnisse entbehrt werden können, sollen die alten chinoiden Formeln vorläufig beibehalten werden.

Daß die violetten Salze nicht Polymere der gelben monomolekularen Salze sind, war bisher nur aus der Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol gefolgert worden. Da aber der Molekularzustand von Salzen in diesem Medium noch nicht genügend sicher festgestellt ist und Säuren darin erheblich assoziiert sind<sup>3)</sup>, so wurde als Lösungsmittel Phenol gewählt, worin nach einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit alle Salze monomolekular und nur sehr wenig dissoziiert sind. Das violette Diäthylamino-azobenzol-hydrochlorid löst sich in Phenol mit intensiv violetter Farbe und ist nach den folgenden Bestimmungen auch in diesem Medium monomolekular, und nur zufolge der etwas zu kleinen Anfangswerte in verdünnter Lösung etwas dissoziiert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1171 [1908].

<sup>2)</sup> Siehe die vorangehende Arbeit über die Salze aus Polynitrobenzolen.

<sup>3)</sup> E. Beckmann und G. Lockemann, Zeitschr. phys. Chem. **60**, 385.

Phenol	Substanz	$\lambda$	M.-G. gef.	M.-G. ber.
17.88	0.0493	0.09 <sup>0</sup>	226	
»	0.1217	0.19 <sup>0</sup>	292	
13.93	0.0609	0.09 <sup>0</sup>	254	289
»	0.2084	0.29 <sup>0</sup>	280	

Die violetten Salze aus Aminoazokörpern verdanken also ihre im Vergleich zu den gelben Salzen viel intensivere Farbe nicht der Polymerie, sondern der Isomerie. Nun könnte eine Isomerie von Salzen aus Aminoazokörpern  $\text{Ar.N}_2.\text{Ar.NR}_2$  auch dadurch zustande kommen, daß sich die Säure nicht an den Amidrest, sondern an die Azogruppe ohne chinoide Umlagerung addiert, so daß drei Salzreihen möglich wären:

1.  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NR}_2, \text{HX}$  — Ammoniumsalze,
2.  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2(\text{HX}).\text{C}_6\text{H}_4.\text{NR}_2$  — Azobenzolsalze,
3.  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NR}_2\text{X}$  — Chinoide Salze.

Doch auch diese Möglichkeit, d. i. die unter 2. angeführte Formel, konnte für die violetten Salze ausgeschlossen werden und zwar dadurch, daß die Salze aus einfachem Azobenzol, die natürlich nur der analogen Formel  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$  entsprechen können, nicht violett, sondern gelb sind und in ihren Lösungen ganz andere Absorptionsspektren als die violetten Salze besitzen. Daher bleibt für die violetten Salze tatsächlich nur die chinoide Konstitution, also die Formel 3 übrig.

Von den Azobenzolsalzen ist das Hydrofluorid,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5, \text{HF}$ , bereits von Weinland und Reischke<sup>1)</sup> beschrieben worden; es ist wie Azobenzol orangegelb. Ebenso das Hydrochlorid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5, 2\text{HCl}$  von A. Korczyński<sup>2)</sup>, dessen Formel durch Messung des absorbierten Salzsäuregas-Volumens bestätigt wurde. Für 2 Mol.  $\text{HCl}$ : gef. 1) + 0.02 Mol., 2) — 0.04 Mol.

Gelb sind aber auch die Lösungen von Azobenzol in konzentrierter Schwefelsäure, die somit das analoge gelbe Sulfat enthalten; von ähnlicher, nur etwas dunklerer Farbe sind auch die Lösungen von Aminoazobenzolen in Schwefelsäure, die verdünnt gelb sind und konzentriert an eine Bichromatlösung erinnern<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 3673 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 4379 [1908].

<sup>3)</sup> Die Angabe H. Kauffmanns, daß sich Aminoazobenzol mit brauner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löse, gilt nur für nicht ganz reine Präparate.

Auch hier gab der Vergleich der Absorptionsspektren noch schärfere Aufschlüsse. Man kann nämlich optisch drei durch ihre Lichtabsorption scharf verschiedene Salztypen unterscheiden:

1. Gelbe Ammoniumsalsze  $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2 \cdot \text{HX}$ ; optisch dem freien Azobenzol überaus ähnlich.

2. Dunkelgelbe Azosalze  $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}_2 \cdot \text{Ar}}{\underset{\text{HX}}{\text{N}}}$ ; hierher gehören auch die oben erwähnten Lösungen von Aminoazobenzolen in konzentrierten Mineralsäuren, die also der Formel  $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2}{\underset{\text{HX}}{\text{N}}}$  entsprechen und trotz ihrer gelben Farbe durch ihre ganz anderen Absorptionskurven vom freien Azobenzol und den echten Azo-Ammoniumsalszen (unter 1) außerordentlich verschieden sind.

3. Violette chinoide Salze,  $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NR}_2 \cdot \text{X}$ , deren Absorptionsspektren von denen der beiden ersten Salze wieder total verschieden sind.

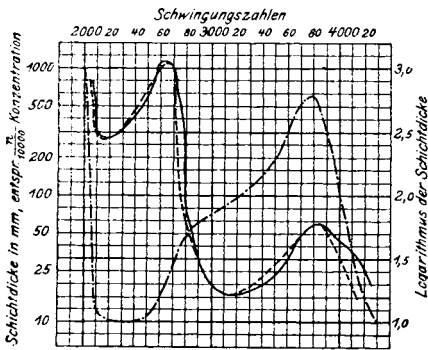
Figur I zeigt zunächst das Spektrum des freien Azobenzols in zwei indifferenten, aber sonst sehr verschiedenen Lösungsmitteln. Es ist in beiden Medien fast identisch und zeigt somit, daß Azobenzol in Methylalkohol und Chloroform doch optisch nicht wesentlich verschieden ist, obgleich seine Mol.-Extinktionen in beiden Medien nicht identisch sind <sup>1)</sup>. Durch Salzbildung wird aber Azobenzol optisch total verändert; die Absorptionskurve von »Azobenzolsulfat« ist von der des Azobenzols völlig verschieden.

Figur II zeigt, daß Azobenzol selbst in mäßig verdünnter Schwefelsäure und in starker Salzsäure im wesentlichen noch in Form derselben Salze gelöst ist; aber auch, daß Amino- und Oxyazokörper unter gleichen Bedingungen ebenfalls Azosalze bilden; diese Salze aus Aminoazobenzolen werden sicher 2 Mol. Säure entsprechend der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2}{\underset{\text{HX}}{\text{N}}}$  addieren, während für die Salze aus Oxy-

azobenzol die Formel mit nur 1 Mol. Säure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}}{\underset{\text{HX}}{\text{N}}}$  neben der Formel mit 2 Mol. Säure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}}{\underset{\text{HX}}{\text{N}}}$  noch in

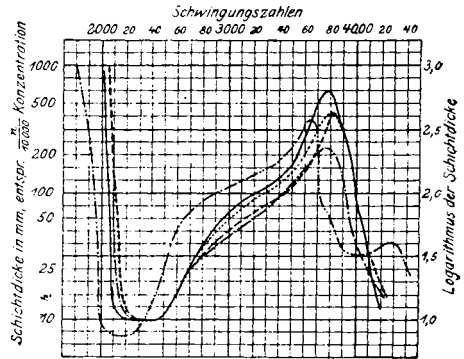
Betracht kommt. Jedenfalls sieht man aber, daß alle Azosalze mit der Gruppe  $\text{N}_2 \cdot \text{HX}$  optisch überaus ähnlich sind und sich durch ein typisches Absorptionsspektrum charakterisieren.

<sup>1)</sup> Hantzsch und Glover, diese Berichte **39**, 4158 [1906].



Figur I.

Volle Kurve: Azobenzol in Methyloalkohol.  
 Strich-Kurve: Azobenzol in Chloroform.  
 Strich-Punkt-Kurve: Azobenzol in konz. Schwefelsäure.



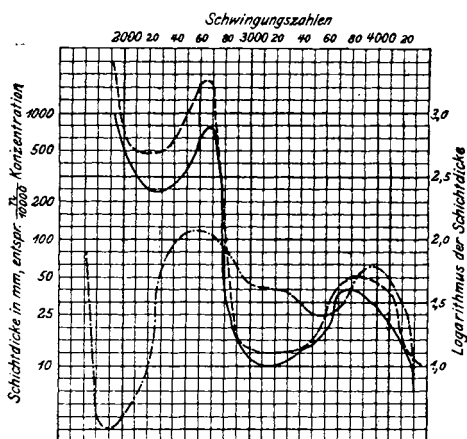
Figur II.

Volle Kurve: Azobenzol in konz. Schwefelsäure.  
 Punkt-Kurve: Azobenzol in 50-proz. Schwefelsäure.  
 Strich-Punkt-Kurve: Azobenzol in rauch. Salzsäure.  
 Strich-Kurve: Dimethylaminoazobenzol in rauchender Salzsäure.  
 Strich-Punkt-Punkt-Kurve: Oxyazobenzol in konz. Schwefelsäure.

Figur III zeigt zunächst das Spektrum der gelben Azobenzol-trimethyl-ammoniums Salze und dessen große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des freien Azobenzols; sodann das von allen anderen Salzlösungen völlig verschiedene Spektrum der violetten Lösung des »chinoiden« Dimethylamino-azobenzol-hydrochlorids in Alkohol, die nur noch zur Zurückdrängung der Hydrolyse eine kleine Menge freier Salzsäure enthält.

In Figur IV sei schließlich freies Dimethylamino-azobenzol mit je einem Repräsentanten seiner gelben azoiden und seiner violetten chinoiden Salze in demselben Medium (Alkohol) optisch verglichen — und zwar mit dem stabilsten gelben Salz, dem Jodmethylat  $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_3J$  und dem violetten Hydrochlorid  $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ .

Der Vergleich der drei Kurven von Fig. IV ist auch deshalb lehrreich, weil sich danach das freie Dimethylaminoazobenzol nicht nur von seinem violetten chinoiden Salz, sondern auch von seinem gelben azoiden Salz optisch wesentlich unterscheidet, ähnlich wie freies Nitranilin von seinen Salzen. Man wird daher auch hier anzunehmen haben, daß die Residualaffinität der freien positiven Dimethylaminogruppe sich mit der Residualaffinität der Azogruppe verbunden hat, und daß diese Bindung

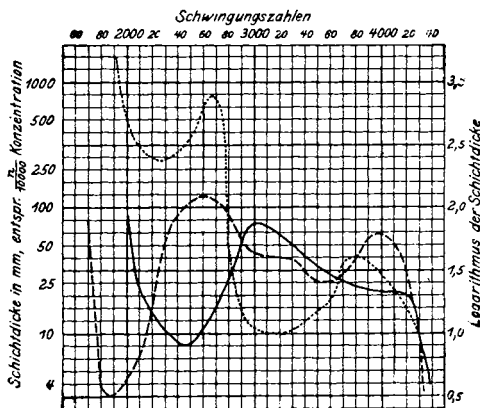


Figur III.

Strich-Kurve: Azobenzol in Äthylalkohol<sup>1)</sup>.

Volle Kurve: Azobenzoltrimethylammoniumjodid in Äthylalkohol (gelb).

Strich-Punkt-Kurve: Dimethylaminoazobenzolchlorid in Alkohol + 1 Proz. konz. Salzsäure (violett).



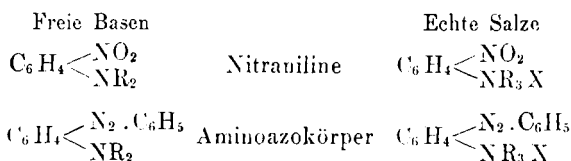
Figur IV.

Volle Kurve: Dimethylaminoazobenzol.

Strich-Kurve: Hydrochlorid (violett). Punkt-Kurve: Jodmethylat (gelb).  
(Sämtlich in Äthylalkohol).

<sup>1)</sup> Diese »Äthylalkohol-Kurve« ist von Baly aufgenommen; die kleinen Abweichungen meiner Methylalkohol- und Chloroform-Kurven auf Figur I sind wohl auf subjektive Beobachtungsfehler zurückzuführen.

gelöst wird, sobald sich die Gesamtaffinität der Aminogruppe durch Salzbildung sättigt:



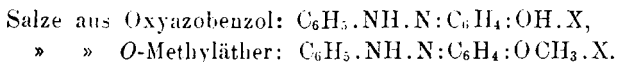
Da die violetten Hydrochloride des Amino- und Dimethylaminoazobenzols in fester Form noch 1 bzw. 2 Mol. Salzsäure ohne Farbänderung addieren<sup>1)</sup>, so wird die addierte Säure im festen Zustand nicht an die Azogruppe, sondern wie bei den Salzen der einfachen Anilinbasen  $Ar.NH_2, 2HCl$  an den Ammoniumkomplex treten; die Salze werden also in fester Form den chinoiden Typus konservieren, während in Lösung konzentrierter Säuren nach Figur II die dunkelgelben Azosalze vorhanden sind. Auch Oxyazobenzol und sogar Oxyazobenzolmethyläther bilden durch Absorption von 2 Mol. trockenem Chlorwasserstoff violette Hydrochloride, wie A. Korczyński (l. c.) bereits publizierte und unabhängig hiervon bestätigt wurde. Daß das zweite Mol. Halogenwasserstoff für die Bildung und die Farbe dieser Salze nicht wesentlich ist, zeigt sich dadurch, daß aus ätherischer Lösung durch Bromwasserstoffgas ein Monohydrobromid des Oxyazobenzols  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH, HBr$  in violetten Kryställchen gefällt wird.

Ber. HBr 29.0. Gef. HBr 28.5.

Auch diese Salze werden als Analoga der violetten Aminoazobenzolsalze chinoid sein. Da aber die für die Salze des freien Oxyazobenzols nächstliegende Strukturformel  $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{N}H \cdot N : C_6H_4 : O$  auf die

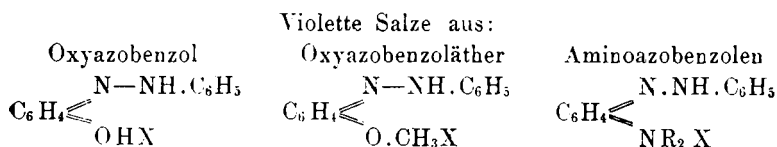
HX

violetten Salze aus Oxyazobenzolmethyläther  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3, HX$  nicht übertragen werden kann, so werden beide Salzreihen wohl nur als chinoiden Oxoniumsalze aufgefaßt werden können, etwa im Sinne der folgenden Formeln:



Auch diese chinoiden Strukturformeln der Oxyazosalze werden natürlich, gleich denen der Aminoazosalze, um die Bindung des Anions an zwei positive Gruppen auszudrücken, in entsprechende Nebervalenzformeln umzuwandeln sein:

<sup>1)</sup> A. Korczyński, diese Berichte **41**, 4379 [1908].



Für die Ausführung obiger Versuche statue ich meinem damaligen Privatassistenten Hrn. Dr. F. Hilscher meinen besten Dank ab.

### 315. A. Hantzsch und P. W. Robertson: Über die Kupferkomplexe in wäßrigem Ammoniak.

(Eingegangen am 14. Mai 1909.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte hat Hr. H. M. Dawson<sup>1)</sup> einige Bemerkungen über unsere optische und seine Verteilungsmethode, sowie über die Beweiskraft der aus beiden gezogenen Schlüsse gemacht. Hr. Dawson wendet sich zunächst gegen unseren Satz, daß »die Verteilungsmethode in Bezug auf Einfachheit und Sicherheit dem optischen Verfahren weit nachsteht.« Tatsächlich ist, wie wir jetzt zeigen müssen, unsere optische Methode wenigstens für den hier allein diskutierten Fall der ammoniakalischen Kupferlösungen wirklich erheblich genauer und verlässlicher. Wir benutzen als Beweis hierfür die folgende Tabelle; diese enthält in der dritten Spalte unter (a) und (b) die von Dawson gefundenen und korrigierten Werte für die mit einem Atom Kupfer verbundenen Ammoniakmoleküle<sup>2)</sup>, sowie in der letzten Spalte die neuerdings von uns bei gleichen Konzentrationen bestimmten Werte der Molekularextinktionen. Bemerket sei auch, daß der Grenzwert der Molekularextinktion (im Mittel 37.5) tatsächlich dem Kupfertetrammin,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ , zukommt, weil in konzentrierten Lösungen derselbe Wert bereits erreicht wird, wenn auf ein Atom Kupfer etwas mehr als 4 Moleküle (ca. 4.1 Mol.) Ammoniak vorhanden sind.

Molar-Konzentration des Kupfers	Mol. $\text{NH}_3$ auf 1 Atom Cu	Mol. $\text{NH}_3$ von 1 Atom Cu gebunden		Mol.-Extinktion ( $\lambda = 546$ )
		(a)	(b)	
0.0125	16	3.46	3.52	36.0
	24	3.46	3.56	37.0
	32	—	—	37.2
0.05	12	3.70	3.86	37.6
	17	3.61	3.88	38.0

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 720 [1909].

<sup>2)</sup> Nach Dawson sollen die richtigen Werte etwa zwischen (a) und (b) liegen.