

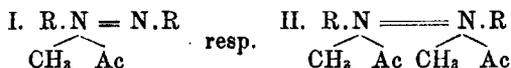
tungen von angeblich größter Tragweite überhaupt richtigstellen zu müssen\*. Ich habe weder meine Ansichten so bestimmt ausgesprochen, wie es nach diesen Worten scheinen könnte, noch habe ich denselben irgendwie eine besondere Tragweite zuerkannt. Es will mir jetzt aber scheinen, als ob die oben zitierten Worte von Hantzsch sehr gut auf ihn selbst angewendet werden könnten.

Lausanne, 27. Nov. 1921, Organ. Laborat. d. Universität.

**63. F. Kehrman und R. van der Laar: Über die Oniumsalze der Azokörper<sup>1)</sup>. (I., vorläufige Mitteilung.)**

(Eingegangen am 29. Dezember 1921.)

Während man bereits eine recht stattliche Anzahl von meist tief-farbigem, salzartigen Additionsprodukten von Säuren oder Metallhaloiden an den ungesättigten Stickstoff der Azogruppe kennt, scheint es bisher nicht gelungen zu sein, Halogenalkyl oder Methylsulfat an denselben zu addieren. Man müßte so zu den eigentlichen Azo-Onium-Verbindungen gelangen (I. und II.), welche den Charakter von Neutralsalzen aufweisen sollten.



Unsere Versuche, derartige Salze darzustellen, haben anscheinend Erfolg gehabt; wir möchten schon jetzt einige Resultate mitteilen, um uns das Gebiet für die nächste Zeit zu reservieren.

Wenn man *p*-Azo-anisol mit einem ziemlichen Überschuß frisch gereinigten, säurefreien Methylsulfats mehrere Stunden auf 55–60° erhitzt, erhält man schließlich eine dunkelrote Schmelze, aus der sich langsam schöne, metallisch violette Krystalle ausscheiden. Sobald sich das Aussehen der Schmelze nicht weiter verändert, wird sie wiederholt mit nicht zu viel kaltem Wasser ausgezogen. Zurück bleibt unangegriffenes *p*-Azo-anisol, während die intensiv orangerote Lösung das methylschwefelsaure Salz des Additionsproduktes enthält.

Überchlorsäure fällt daraus in beträchtlicher Menge ein ebenfalls metallisch violettes Perchlorat in blättrigen oder spießigen Krystallen, die sich durch Umlösen aus Wasser von 60–70° und Wiederaussalzen mit Überchlorsäure leicht reinigen lassen.

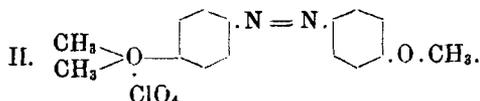
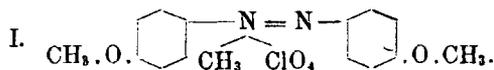
Man erhält so hübsche, blättrige, dunkelrote Krystalle mit violettem Metallschimmer, die in kaltem Wasser wenig, viel reichlicher

<sup>1)</sup> Mitgeteilt in der Dezember-Sitzung der Waadtländer Chemischen Gesellschaft.

in heißem mit gelblich roter Farbe löslich sind, anscheinend ganz ohne Hydrolyse.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel I.

$C_{15}H_{17}N_2ClO_6$ . Ber. Cl 9.95. Gef. Cl 9.51.

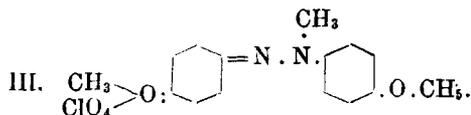


Zusatz von  $H_2PtCl_6$  zur wäßrigen Lösung fällt das normale Chloroplatinat als fast unlösliches, ziegelrotes, krystallinisches Pulver, welches zur Analyse bei 50—60° getrocknet wurde, da es sich bei 100° zersetzt.

$(C_{15}H_{17}N_2O_2Cl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 21.23. Gef. Pt 21.20.

*p*-Azo-phenetol liefert ganz analoge Salze.

Die Hypothese, daß es sich hier um Oxonium-Verbindungen der Formel II handeln könne, ist zwar nicht völlig von der Hand zu weisen, jedoch, wie wir später zeigen werden, aus verschiedenen Gründen kaum zulässig; viel wahrscheinlicher wäre noch die chinoide Formel III:



Wir haben unsere Versuche auch auf Azobenzol und seine Homologen, ferner auf Amino-azo-Körper und Azomethine, endlich auch auf gewisse Äthylen-Derivate, insbesondere phenylierte Cyclopentadiene, Fulvene und Di-biphenylenäthane ausgedehnt und behalten uns vor, hierauf zurückzukommen.

Lausanne, 18. Dezember 1921. Organ. Laborat. d. Universität