

Stoff aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ein feines, gelbes Pulver vom Schmp. 175° (korr.) bildete. Die Ausbeute entsprach annähernd der theoretischen.

0.2290 g Sbst.: 0.3754 g CO₂, 0.1021 g H₂O. — 0.0960 g Sbst.: 23.6 ccm N (19°, 753 mm). — 0.1528 g Sbst.: 0.2388 g BaSO₄.

C₁₁H₁₄N₆S₂. Ber. C 44.85, H 4.79, N 28.56, S 21.79.

Gef. „ 44.71, „ 4.99, „ 28.40, „ 21.47.

Das γ -pyridyl-dithio-carbazinsäure γ -Pyridyl-hydrazin ist leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwerer in Alkohol.

51. Ernst Koenigs, Walter Freigang, Gerhard Lobmayer und Alexander Zscharn:

Über Benzol-4-hydrazo- und -azo-pyridin-Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 4. Januar 1926.)

Die γ -Pyridin-azo-Farbstoffe, die G. Kinne und der eine von uns¹⁾ mit Hilfe des γ -Diazo-pyridins dargestellt hat, gleichen in solchem Maße den entsprechenden Azobenzol-Abkömmlingen, daß man geneigt ist, dem Pyridin-Stickstoff jede erhebliche Bedeutung für die Farbstoffnatur und die Nuance dieser Azokörper abzusprechen. Ob der Pyridinring wirklich für den Farbstoff-Charakter solcher und verwandter Verbindungen gleichgültig ist, wollten wir untersuchen und zunächst feststellen, ob er etwa als auxochrome Gruppe fungieren könne. Die bisher gewonnenen Pyridin-Farbstoffe enthalten sämtlich noch andere auxochrome Gruppen, so daß sie keinen eindeutigen Schluß auf die auxochromen Eigenschaften des Pyridin-Stickstoffs zulassen. Nur Marckwald²⁾ hat bereits γ -Benzol-azo-lutidin und verschiedene Benzol-azo-chinoline in Händen gehabt, die ja neben der chromophoren Azogruppe nur den Pyridin- oder Chinolin-Stickstoff enthalten; über färbende Eigenschaften dieser Stoffe berichtet Marckwald nichts.

Wir haben den einfachsten Vertreter dieser Klasse, die Muttersubstanz der oben erwähnten γ -Pyridin-azo-Farbstoffe, das Benzol-4-azo-pyridin (I) dargestellt, in dem wir uns derselben Methode wie Marckwald bedienten. Aus Phenyl-hydrazin und 4-Chlor-pyridin erhielten wir das Benzol-4-hydrazo-pyridin, das vollkommen den von Marckwald untersuchten Hydrazoverbindungen gleicht, keine Benzidin-Umlagerung gibt und sehr resistent gegen Reduktionsmittel ist. Wir oxydierten es zu dem entsprechenden Azokörper; das Benzol-4-azo-pyridin ähnelt im Aussehen dem Azobenzol, doch ist seine Farbe weniger intensiv. In konz. Mineralsäuren löst es sich mit lebhafter blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in ein bräunliches Rot übergeht, das vollkommen der Farbe einer Lösung von *p*-Amino-azobenzol in verd. Mineralsäuren gleicht. Aus schwach saurem Bade zieht das Benzol-azo-pyridin mit einem unscheinbaren, braunstichigen Gelb auf Wolle und tannierte Baumwolle auf. Damit ist die Fähigkeit des Pyridinrestes, als auxochrome Gruppe zu fungieren, erwiesen.

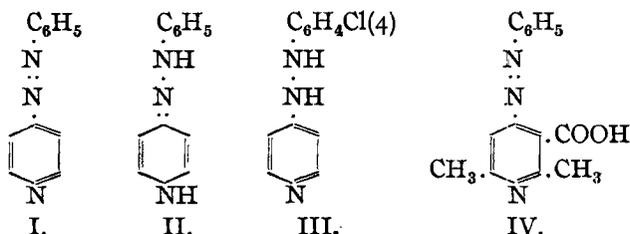
¹⁾ E. Koenigs, G. Kinne und W. Weiß, B. 57, 1172 [1924].

²⁾ W. Marckwald und M. Chain, B. 33, 1895 [1900]; W. Marckwald und K. Rudzik, B. 36, 1111 [1903].

Die weitgehende Ähnlichkeit des Benzol-4-azo-pyridins mit dem Amino-azobenzol ist von einem gewissen theoretischen Interesse, weil dieses einfache Pyridin-azo-Derivat in seiner Struktur eindeutiger ist als die Amino-azobenzole, bei denen man ja einen Übergang in die desmotrope Form der Phenylhydrazone der Chinon-imide annehmen kann. Eine solche Umlagerung ist bei dem Benzol-4-azo-pyridin nicht möglich; denn der chinoiden Form entspricht bei ihm etwa das Phenylhydrazon des γ -Pyridons (II). Dies enthält aber 2 Wasserstoffe mehr als der Azokörper, ist also kein Tautomeres desselben, sondern des Benzol-hydrazo-pyridins.

Wenn auch die chinoide Formulierung für die *p*-Amino-azobenzole selbst kaum angenommen wird, so doch häufig für ihre tiefviolett gefärbten Verbindungen mit starken Säuren; gegen diese Annahme haben sich erst kürzlich Vorländer und Wolferts⁹⁾ auf Grund einer genauen Untersuchung der verschiedenen Hydrochloride gewandt. Wenn man trotz der Unmöglichkeit einer chinoiden Umlagerung das Benzol-4-azo-pyridin mit konz. Mineralsäuren eine tiefviolette Lösung gibt, wie sie für die *p*-Amino-azobenzol-Verbindungen charakteristisch ist, so spricht auch diese Tatsache sehr gegen die Hypothese, daß der Farbumschlag bei der Salzbildung der *p*-Amino-azobenzole auf einer Umlagerung in die Chinon-Form beruht.

Wir haben nun bei dem Benzol-4-azo-pyridin noch eine interessante Beobachtung gemacht, die vielleicht einen Anhalt für die Beantwortung der Frage nach der Ursache dieser Färbung geben kann. Wir hatten zuerst versucht, das Benzol-hydrazo-pyridin in salzsaurer Lösung zu oxydieren.



Dabei erhielten wir zwar eine tiefviolette Färbung, die sich aber bei dem Eindampfen der Lösung aufhellte und mißfarben wurde; schließlich hinterließ dieselbe dunkle Schmierer neben wenig farblosen Krystallen. Um diese Erscheinung aufzuklären, behandelten wir das Benzol-4-azo-pyridin, nachdem wir es in Abwesenheit von Salzsäure auf verschiedenen Wegen glatt erhalten hatten, mit konz. Salzsäure; es bildete sich zunächst eine tiefviolette Lösung, die sich beim Erhitzen schnell nach einem hellen Braun verfärbte und einen farblosen, krystallisiert n Stoff abschied. Dieser stellte sich als salzsaures Salz des 4'-Chlor-benzol-4-hydrazo-pyridins (III) heraus; es hatte also gleichzeitig eine Reduktion und Chlorierung stattgefunden, wobei 1 Mol. Salzsäure addiert wurde, Chlor aber nicht an der Additionsstelle verblieb. Diese Anlagerung ging in methylalkoholischer Lösung bereits in der Kälte vor sich. Der neue Hydrazokörper ließ sich durch Kochen mit starker Natronlauge bei Luftzutritt glatt zu dem 4'-Chlor-benzol-4-azo-pyridin oxydieren, das wiederum mit Salzsäure in gleicher Weise reagierte. So entstand das 2'.4'-Dichlor-benzol-4-hydrazo-

⁹⁾ D. Vorländer und E. Wolferts, B. 56, 1229 [1923]

pyridin; damit war die Grenze der Kernchlorierung erreicht; denn als wir das 2'.4'-Dichlor-benzol-4-azo-pyridin, das sich unschwer durch Kochen mit Natronlauge aus dem Hydrazoderivat gewinnen ließ, wiederum mit Salzsäure behandelten, trat nur eine ganz schwache Violettfärbung auf, und wir erhielten als Hauptprodukt der Reaktion das 2'.4'-Dichlor-benzol-4-hydrazo-pyridin zurück; in diesem Falle also wirkt die Salzsäure nur reduzierend und nicht in demselben Molekül chlorierend. Nebenher hatte sich allerdings noch ein Gemenge anderer Stoffe gebildet, aus denen wir nur geringe Mengen einer krystallisierten Substanz isolieren konnten. Das 2'.4'-Dichlor-benzol-4-hydrazo-pyridin wird also durch Kochen mit Natronlauge an der Luft oxydiert und durch Kochen mit Salzsäure aus dem Oxydationsprodukt regeneriert. Diese reduzierende Wirkung der Salzsäure haben bereits Marckwald und Chain²⁾ bei dem α -Azo-lepidin beobachtet, während sein niederes Homologes, das α -Azo-chinolin, durch Salzsäure nicht angegriffen wird. Wir haben ferner versucht, ob wir bei Anwendung von Bromwasserstoff noch ein drittes Halogen in das Molekül einführen könnten, aber die Versuche verliefen vollständig analog denen mit Salzsäure. Das 2'.4'-Dibrom-benzol-4-azo-pyridin ließ sich glatt darstellen, aber auf dasselbe wirkte sowohl Brom- wie Chlorwasserstoff nur reduzierend. Weiter wollten wir feststellen, ob Änderungen am Pyridinkern Einfluß auf die Reaktion ausüben; zunächst haben wir die Wirkung der Salzsäure auf das bereits früher von Marckwald und Rudzik³⁾ dargestellte Benzol-4-azo-2.6-lutidin untersucht. Von ihm aus konnten wir glatt zu dem 2'.4'-Dichlor-benzol-4-hydrazo-2.6-lutidin gelangen. Ferner haben wir Salzsäure auf die Benzol-4-azo-2.6-lutidin-3-carbonsäure (IV) einwirken lassen. Die zugehörige Hydrazoverbindung hatten bereits Michaelis und v. Arend⁴⁾ aus dem 4-Chlor-2.6-lutidin-3-carbonsäureester und Phenyl-hydrazin gewonnen, ohne sie zu dem Azokörper oxydieren zu können. Dies gelang uns mittels verd. Salpetersäure, wobei allerdings ein Teil des Reaktionsproduktes gleichzeitig nitriert wird. Auch an diese Azo-carbonsäure lagert sich Salzsäure unter Bildung der chlorierten Hydrazoverbindung glatt an. Diese merkwürdige Wirkung der Salzsäure scheint demnach bei den Benzol-azo-pyridin-Derivaten ziemlich verbreitet zu sein.

Dieselbe Reaktion ist schon in einigen anderen Fällen beobachtet worden; so erwähnen Marckwald und Wolff⁵⁾, daß sich das rote Benzolazo-[phenyl-amino]-[phenyl-imino]-methan, $C_6H_5.N:N.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$, das aus dem Triphenyl-amino-guanidin durch gelinde Oxydation entsteht, in Säuren farblos löst. Busch und Brandt⁶⁾ haben diese Reaktion näher untersucht und festgestellt, daß sich aus dem erwähnten Azokörper mit Salzsäure das *p*-Chlor-benzol-hydrazo-Derivat $Cl.C_6H_4.NH.NH.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$ bildet; dies läßt sich wiederum zur Azoverbindung oxydieren, und diese reagiert mit Salzsäure wiederum unter Bildung des *o,p*-Dichlorkörpers. Wird dieser wiederum in den Azokörper übergeführt, so wirkt auf denselben Salzsäure nur reduzierend. Bamberger⁷⁾ ist es bereits früher bei dem

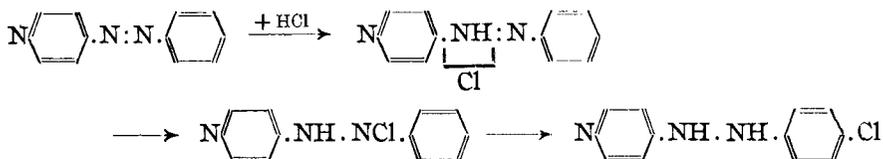
4) A. Michaelis und K. v. Arend, B. **36**, 515 [1903].

5) W. Marckwald und P. Wolff, B. **25**, 3118 [1892].

6) M. Busch und Herm. Brandt, B. **39**, 1395 [1906].

7) Eug. Bamberger, B. **35**, 54 [1902].

Phenyl-azo-acetaldoxim, $C_6H_5.N:N.C(:N.OH).CH_3$, gelungen, in derselben Reaktionsfolge bis zum Trichlor-azo-Körper zu gelangen. Hantzsch und Singer⁶⁾ erhielten aus dem Benzoyl-diazobenzol, $C_6H_5.N:N.CO.C_6H_5$, durch Einwirken von Salzsäure das Benzoyl-*o*-chlor-phenylhydrazin. Diese Forscher nehmen sämtlich an, daß zunächst die Salzsäure sich an die Azogruppe anlagere und dann Umlagerung erfolge. Bamberger nimmt an, die Ursache für die tiefe Färbung seiner Azokörper mit Salzsäure sei die Anlagerung derselben an eines der Stickstoffatome, das 5-wertig werde. Wenn man diese Annahme auf unsern Fall überträgt, käme man zu folgendem Reaktionsschema, wobei ich die sicher statthabende Salzbildung am Pyridin-Stickstoff der Einfachheit halber außer acht lasse:



Der Umstand, daß zwischen dem Auftreten der tiefen Farbe und der Umlagerung ein Zusammenhang zu bestehen scheint, spricht für diese Anschauung; sie vermag allerdings nicht ungezwungen die Reduktion des *o*, *p*-Dichlor-benzol-azo-pyridins zu dem entsprechenden Hydrazoderivat zu erklären. Man kann auch annehmen, daß die Azogruppe einfach oxydierend auf die Salzsäure wirkt, doch halten wir dies für wenig wahrscheinlich, da die Benzol-hydrazo-pyridine auch in salzsaurer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zu den Azokörpern oxydiert werden. Dies ließe sich zwar durch die Annahme verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten für die Oxydation und die Reduktion erklären, doch ungezwungen wohl nur, wenn man wieder eine Bindung zwischen der Salzsäure und der Azogruppe annimmt.

Wenn natürlich auch kein strikter Beweis erbracht ist, daß die tiefe Färbung und die Reaktion der Salzsäure mit der Azogruppe in ursächlichem Zusammenhange stehen, so halten wir dies doch für ziemlich wahrscheinlich und glauben auch, daß irgendeine Bindung zwischen der Salzsäure und der Azogruppe die Reaktion einleitet. Vorländer und Wolferts (l. c.) lehnen allerdings bei den Amino-azobenzolen eine solche Bindung ab. Wir wissen, daß es gewagt ist, die bei den Benzol-azo-pyridinen gewonnenen Anschauungen auf die Amino-azobenzole zu übertragen, zumal jetzt, wo sie noch zu wenig begründet sind; wir hoffen aber, bei Fortführung unserer Untersuchungen über die Benzol-azo-pyridine auch interessantes Material für die Aufklärung der bei den Azobenzol-Verbindungen vorliegenden Verhältnisse beibringen zu können.

Beschreibung der Versuche.

Benzol-4-hydrazo-pyridin, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4N$.

5 g γ -Chlor-pyridin wurden mit 5.5 g Phenyl-hydrazin und 40 ccm Alkohol 5 Stdn. auf 170–180° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich reichlich Krystalle abgeschieden, die mit wenig Alkohol und Äther gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 6 g oder 60% d. Th. Durch Um-

⁶⁾ A. Hantzsch und M. Singer, B. 30, 319 [1897].

krystallisieren aus heißem Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, die bei schnellem Erhitzen gegen 255⁰ (korr.) unter Schwärzung schmolzen.

0.2003 g Sbst.: 0.4369 g CO₂, 0.0995 g H₂O. — 0.1503 g Sbst.: 24.4 ccm N (17⁰, 755 mm). — 0.1353 g Sbst.: 0.0870 g AgCl.

C₁₁H₁₂N₃Cl. Ber. C 59.57, H 5.46, N 18.97, Cl 16.00.

Gef. „ 59.49, „ 5.56, „ 18.93, „ 15.90.

Das salzsaure Benzol-4-hydrazo-pyridin ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in verd. Mineralsäuren, mäßig löslich in Alkohol. In wäßriger Lösung zerfällt es teilweise in Salzsäure und freie Base. Es oxydiert sich an feuchter Luft und in Lösung und färbt sich rötlich.

Aus der warmen wäßrigen Lösung fiel auf Zusatz von Natronlauge in geringem Überschuß die freie Base farblos aus; es wurde schnell durch energisches Kühlen die Abscheidung vermehrt, abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. So konnte ein rein weißes Produkt gewonnen werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 171—172⁰ (korr.) schmolz.

0.2006 g Sbst.: 0.5228 g CO₂, 0.1090 g H₂O. — 0.1076 g Sbst.: 21.2 ccm N (22⁰, 756 mm).

C₁₁H₁₁N₃. Ber. C 71.31, H 5.99, N 22.71. Gef. C 71.08, H 6.08, N 22.59.

Das Benzol-4-hydrazo-pyridin ist leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, mäßig löslich in Benzol. Es färbt sich an der Luft sehr bald gelb und wirkt stark reduzierend; es reduziert nämlich saure Silbernitrat-Lösung bereits in der Kälte unter Bildung eines Silber spiegels und Fehlingsche Lösung langsam in der Kälte, schnell in der Wärme. Dagegen ist es gegen Reduktionsmittel recht beständig, wie das auch Marckwald und Rudzik²⁾ bei dem Benzol-4-hydrazo-lutidin festgestellt haben. Es besitzt ferner in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei dem Lutidin-Derivat keine Neigung zu einer Benzidin- oder Semidin-Umlagerung; Salzsäure war auch in der Hitze ohne Einwirkung.

Benzol-4-azo-pyridin, C₆H₅.N:N.C₅H₄N.

Das Benzol-4-hydrazo-pyridin, wie auch seine Salze oxydieren sich sehr leicht an der Luft; trotzdem schlugen Versuche, die Oxydation in salzsaurer Lösung durchzuführen, fehl. In alkalischer Lösung ließ sich dagegen die Überführung in den Azokörper mittels Quecksilberoxyds oder Ferricyan-kaliums mit leidlicher Ausbeute bewerkstelligen. Auch die Oxydation mit Salpetersäure gab befriedigende Resultate, die besten aber salpetrige Säure. Der salzsaure Hydrazokörper wurde in wenig Eisessig gelöst und dann, während die Flüssigkeit in ganz gelindem Sieden gehalten wurde, eine wäßrige Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in kleinen Portionen zugegeben und zum Schluß eine Viertelstunde gekocht. Ein Teil des Azokörpers schwamm als rotes Öl auf der Flüssigkeit, die Hauptmenge schied sich in schönen Tafeln ab, als die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser alkalisch gemacht wurde, ein kleiner Rest konnte noch aus dem alkalischen Filtrat durch Ausziehen mit Chloroform in der Wärme gewonnen werden. Die Ausbeute betrug 95% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Stoff gereinigt.

0.1340 g Sbst.: 0.3546 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 24.0 ccm N (16⁰, 750 mm).

C₁₁H₉N₃. Ber. C 72.09, H 4.95, N 22.96. Gef. C 72.17, H 5.17, N 23.02.

Das Benzol-4-azo-pyridin krystallisiert in orangeroten, glänzenden Blättchen vom Schmp. $98-99^{\circ}$ (korr.); es siedet unzersetzt oberhalb 300° . Seine Farbe ist ähnlich der des Azobenzols, aber weniger intensiv. Es löst sich leicht in fast allen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform mit schöner roter bis rotgelber Farbe; auch in heißem Wasser ist es ziemlich löslich, aber mit gelber Farbe. Leicht löslich ist es in Mineralsäuren, in konz. Mineralsäuren löst es sich mit tiefvioletter Farbe, die etwas weniger bläulich ist als die der Salze des Amino-azobenzols. Beim Verdünnen mit Wasser verfärben sich die Lösungen nach Rotbraun, um schließlich die Färbung der wäßrigen Lösung anzunehmen.

Aus schwach saurem Bade zieht das Benzol-4-azo-pyridin auf Wolle mit bräunlich gelber Farbe auf, mit kochendem Wasser läßt sich der Farbstoff teilweise wieder abziehen.

In starker Salzsäure löste sich das Benzol-azo-pyridin zwar auch mit tiefvioletter Farbe auf, diese Farbe hellte sich aber bald, besonders beim Erwärmen, auf und ging in ein schmutziges, helles Braun über. Es bildete sich hierbei unter Anlagerung von Chlorwasserstoff das salzsaure

4'-Chlor-benzol-4-hydrazo-pyridin (III).

Da längere Einwirkung von Salzsäure zu komplizierten weiteren Umlagerungen führt, trugen wir in 25 ccm konz. Salzsäure, die auf $70-80^{\circ}$ erwärmt war, 3 g Benzol-azo-pyridin auf einmal ein. Dabei erwärmte sich die Lösung bis zum Sieden und färbte sich tiefviolett; sie wurde im Kochen erhalten, bis ihre Farbe — nach etwa 2 bis 3 Minuten — in Braun umschlug. Schon während des Kochens schieden sich farblose Krystalle ab; beim Erkalten hellte sich die Farbe der Lösung weiter auf und die Krystalle vermehrten sich. Das salzsaure Chlor-benzol-hydrazo-pyridin wurde in heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten durch Zufügen von konz. Salzsäure wieder gefällt. Die Ausbeute war wechselnd und betrug im Höchstfalle 75%. Wurde längere Zeit mit Salzsäure gekocht oder das Filtrat eingedampft, so färbte sich die Lösung grün und es wurden dunkelgrüne Krystalle erhalten, die mehr Chlor enthielten, als dem salzsauren Chlor-benzol-hydrazo-pyridin entspricht. Ohne Bildung von Nebenprodukten verlief die Reaktion in methylalkoholischer Lösung. 3 g des Azokörpers wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und unter energischem Kühlen 15 Min. lang trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich die rote Lösung vorübergehend violett färbte. Nach dem Sättigen mit Salzsäure wurde die Lösung noch $\frac{1}{4}$ Stde. stehen gelassen und dann $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade gekocht, bis sie beinahe farblos war. Nachdem sie auf etwa die Hälfte eingengt war, schied sich nach dem Erkalten der salzsaure Hydrazokörper völlig rein ab. Die Ausbeute betrug 3.5 g oder 85% der Theorie.

0.1050 g Subst.: 0.1984 g CO_2 , 0.0416 g H_2O , 0.0290 g Cl.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}$, HCl. Ber. C 51.56, H 4.33, Cl 27.70. Gef. C 51.53, H 4.43, Cl 27.62.

Das salzsaure 4'-Chlor-benzol-4-hydrazo-pyridin krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, die nach vorheriger Braunfärbung bei 243° (korr.) schmelzen. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol und Mineralsäuren. In trockenem Zustand ist das Salz leidlich haltbar, färbt sich aber an der Luft im Verlauf einiger Tage rötlich.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das salzsaure Salz in der 25-fachen Menge Wasser gelöst und kalt vorsichtig mit verd. Ammoniak in geringem

Überschuß gefällt, der weiße Niederschlag mit wenig kaltem Wasser gewaschen und sofort aus heißem Alkohol umkrystallisiert. So wurden feine, weiße Nadeln vom Schmp. 106—107° (korr.) erhalten.

0.0918 g Sbst.: 0.2014 g CO₂, 0.0385 g H₂O, 0.0146 g Cl. — 0.0978 g Sbst.: 16.4 ccm N (23°, 762 mm).

C₁₁H₁₀N₃Cl. Ber. C 60.11, H 4.59, N 19.14, Cl 16.15.

Gef. „ 59.83, „ 4.69, „ 19.31, „ 15.90.

Das 4'-Chlor-benzol-4-hydrazo-pyridin ist schwer löslich in Wasser auch in der Wärme, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Es färbt sich an der Luft bald braun, noch schneller bei Kochen mit Wasser; es ist viel empfindlicher als das salzsaure Salz und als der chlorfreie Hydrazokörper. Es reduziert saure Silbernitrat-Lösung bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen.

Um die Stellung des Chlors in der neuen Base zu ermitteln, wurden 3 g derselben mit Salzsäure und Zinnchlorür energisch reduziert. Aus dem alkalisch gemachten Reduktionsprodukt wurden durch Wasserdampf-Destillation geringe Mengen einer in langen Nadeln krystallisierenden Base erhalten, die bei 69—70° schmolz, ebenso wie das *p*-Chlor-anilin. Da eine Mischung mit reinem *p*-Chlor-anilin denselben Schmelzpunkt zeigte, lag zweifellos *p*-Chlor-anilin vor; das Chloratom befindet sich also im Benzolkern, und zwar in *p*-Stellung zur Hydrazogruppe.

4'-Chlor-benzol-4-azo-pyridin, C₈H₄Cl.N:N.C₅H₄N.

Die Oxydation läßt sich am glattesten durch Kochen mit Natronlauge bei Luftzutritt bewerkstelligen. 2 g Chlor-benzol-hydrazo-pyridin wurden in 30 ccm starker Natronlauge $\frac{3}{4}$ Std. im offenen Gefäße erhitzt. Zunächst ging alles in Lösung, bald schied sich aber der Azokörper als rotes Öl auf der Flüssigkeit ab. Dies erstarrte nach dem Abkühlen zu einer rotbraunen Krystallmasse, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 1.7 g.

0.0893 g Sbst.: 0.1977 g CO₂, 0.0317 g H₂O, 0.0144 g Cl. — 0.1007 g Sbst.: 16.8 ccm N (22°, 753 mm).

C₁₁H₈N₃Cl. Ber. C 60.66, H 3.71, N 19.32, Cl 16.30.

Gef. „ 60.38, „ 3.97, „ 19.05, „ 16.13.

Das 4'-Chlor-benzol-4-azo-pyridin krystallisiert aus absol. Alkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 99—100° (korr.). Seine Farbe ist sehr ähnlich der des chlorfreien Azokörpers; es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Wasser. Ferner löst es sich leicht in Mineralsäuren; die Lösung in konz. Säuren besitzt eine tief blaurote Farbe, diese schlägt beim Verdünnen allmählich in Orange um. Durch Behandeln des Azokörpers mit Zinkstaub und Alkali in alkohol. Lösung wurde der Hydrazokörper zurückgebildet.

2',4'-Dichlor-benzol-4-hydrazo-pyridin, C₆H₃Cl₂.NH.NH.C₅H₄N.

In 15 ccm siedende konz. Salzsäure wurden 2 g 4'-Chlor-benzol-4-azo-pyridin eingetragen, die sich sofort mit tiefvioletter Farbe auflösten. Nach einigem Kochen ging die Farbe allmählich in ein schmutziges Braun über; dies dauerte wesentlich länger als bei Benzol-azo-pyridin. Während des Erhitzens begann bereits die Abscheidung heller Krystalle, die sich nach dem Erkalten vermehrten. Sie wurden aus heißem Alkohol umkrystallisiert;

die Ausbeute betrug 1.8 g oder 75% d. Th. Die Darstellung des Stoffes in methylalkoholischer Lösung geht weniger glatt.

0.1237 g Sbst.: 0.2052 g CO₂, 0.0397 g H₂O, 0.0452 g Cl.

C₁₁H₉N₃Cl₂, HCl. Ber. C 45.44, H 3.47, Cl 36.62. Gef. C 45.24, H 3.59, Cl 36.54.

Das salzsaure 2'.4'-Dichlor-benzol-4-hydrazo-pyridin krystallisiert in charakteristischen, kurzen, vierseitigen Prismen; diese sahen bei ihrem Ausscheiden aus der Lösung zwar rein weiß aus, nach dem Trocknen waren sie aber oberflächlich hell rosa gefärbt; Schmp. 241–242° (korr., nach vorhergehender Braunfärbung). Das Hydrochlorid ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; hierbei erfolgt partielle Hydrolyse; ferner ist es löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Mineralsäuren.

Die freie Base ließ sich durch vorsichtiges Zugabe von stark verdünntem Ammoniak zu der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids gewinnen. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete sie schöne, farblose Nadeln, die beim Erhitzen gegen 120° zu sintern begannen und bei 135° (korr.) unter Braunfärbung schmolzen.

0.1127 g Sbst.: 0.2156 g CO₂, 0.0373 g H₂O, 0.0311 g Cl. — 0.1036 g Sbst.: 15.1 ccu N (22°, 753 mm).

C₁₁H₉N₃Cl₂. Ber. C 51.97, H 3.57, N 16.55, Cl 27.92.

Gef. „ 52.17, „ 3.70, „ 16.64, „ 27.60.

Das 2'.4'-Dichlor-benzol-4-hydrazo-pyridin ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Äther, schwer in Wasser; in wäßriger Lösung färbt es sich beim Kochen bald braun. Es reduziert saure Silbernitrat-Lösung nicht, wohl aber ammoniakalische Fehlingsche Lösung erst in der Hitze.

Auch diesen Hydrazokörper haben wir mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und dabei 2.4-Dichlor-anilin erhalten, das wir durch Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Analyse identifiziert haben.

Außerdem haben wir versucht, unsere beiden chlor-haltigen Hydrazokörper aus 4-Chlor- bzw. 2.4-Dichlor-phenyl-hydrazin und 4-Chlor-pyridin aufzubauen, doch selbst beim Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung auf 190–200° trat keine oder nur eine ganz geringfügige Umsetzung ein.

2'.4'-Dichlor-benzol-4-azo-pyridin, C₆H₃Cl₂.N:N.C₅H₄N.

Zur Oxydation wurde der Hydrazokörper in 30 Teilen 2-n. Natronlauge in offenem Gefäße gekocht, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Das Hydrazoderivat ging allmählich in Lösung, dann schied sich ein braunes Öl ab, das nach dem Erkalten erstarrte und aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute war sehr gut.

0.0992 g Sbst.: 0.1891 g CO₂, 0.0266 g H₂O, 0.0277 g Cl.

C₁₁H₇N₃Cl₂. Ber. C 52.38, H 2.80, Cl 28.14. Gef. C 52.01, H 3.00, Cl 27.92.

Das 2'.4'-Dichlor-benzol-4-azo-pyridin krystallisiert in rotbraunen Nadeln vom Schmp. 110–111° (korr.); es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Aceton, gar nicht in Wasser. In verdünnten Säuren löst es sich mit hellbrauner Farbe, in kalter konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe, die bei schwachem Erwärmen in Violett, bei dem Verdünnen mit Wasser in Hellbraun übergeht.

Wurde die Oxydation des Hydrazokörpers durch Erhitzen mit 50-proz. Natronlauge wie bei dem Monochlorderivat durchgeführt, so ging wohl der Hydrazokörper in Lösung und die Flüssigkeit färbte sich braun; es schied sich aber kein Öl ab, als eine halbe Stunde erhitzt wurde. Deshalb wurde

noch weitere 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten bildete sich eine braune Krystallmasse, die auf der Flüssigkeit schwamm. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir braune Nadeln vom Schmp. 114° (korr.). Die Analyse zeigte, daß zwar die Oxydation zum Azokörper erfolgt, gleichzeitig aber ein Chloratom durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden war.

0.0771 g Sbst.: 0.1580 g CO_2 , 0.0255 g H_2O , 0.0121 g Cl.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ON}_3\text{Cl}$. Ber. C 56.51, H 3.45, Cl 15.18. Gef. C 55.90, H 3.70, Cl 15.69.

Das Oxy-chlor-benzol-4-azo-pyridin war nach der Analyse noch mit geringen Mengen des Dichlorderivates verunreinigt. Beim Behandeln mit konz. Salzsäure scheint es zum entsprechenden Hydrazokörper reduziert zu werden.

Einwirkung von Salzsäure auf das 2'.4'-Dichlor-benzol-4-azo-pyridin.

Zunächst wurde die methylalkoholische Lösung des Azokörpers in der Kälte und in der Hitze mit Salzsäure behandelt; der Azokörper wurde stets unverändert zurückgewonnen.

Wurde er dagegen in warme konz. Salzsäure eingetragen, so trat nur eine unbedeutende blauviolette Färbung auf, die bei weiterem Kochen bald in ein schmutziges Braun überging. Nach einiger Zeit fielen Krystalle aus, die zum größten Teil aus den charakteristischen Prismen des salzsauren Dichlorhydrazoderivates bestanden, neben welchen sich aber noch farblose Nadeln zeigten. Die letzteren konnten nicht isoliert werden; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konnten die Prismen nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Analyse als salzsaures 2'.4'-Dichlor-benzol-4-hydrazo-pyridin identifiziert werden. Die Ausbeute betrug etwa 50% der Theorie.

0.806 g Sbst.: 0.1340 g CO_2 , 0.0252 g H_2O , 0.0294 g Cl.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{Cl}_2$, HCl. Ber. C 45.44, H 3.47, Cl 36.62. Gef. C 45.34, H 3.50, Cl 36.48.

Die Salzsäure hat also den Azokörper zu dem Hydrazoderivat reduziert. Das Auftreten von Chlor haben wir nicht beobachtet; ein Teil des Azokörpers hat offenbar mit dem freiwerdenden Chlor reagiert. Aus der Reaktionsflüssigkeit erhielten wir nach dem Absaugen der Krystalle beim Einengen nur eine schmutzig grüne, wachsartige Masse.

4'-Brom-benzol-4-hydrazo-pyridin.

Benzol-azo-pyridin wurde unter Kühlung allmählich in 10 Tle. einer konz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig eingetragen; eine violette Färbung trat nur für wenige Sekunden auf. Nach 24-stdg. Stehen hatte sich ein weißer Stoff ausgeschieden, der aus heißem Wasser in etwas gelbstichigen, trapezförmigen Blättchen krystallisierte, die bei etwa 220° unter Schwarzfärbung sinterten und bei 227° (korr.) schmolzen. Ausbeute 70% der Theorie.

0.1311 g Sbst.: 0.1834 g CO_2 , 0.0391 g H_2O , 0.0606 g Br.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Br}$, HBr. Ber. C 38.26, H 3.21, Br 46.31. Gef. C 38.15, H 3.34, Br 46.22.

Das Hydrobromid ist leicht löslich in Alkohol, verdünnten Mineralsäuren und heißem Wasser.

In wäßriger Lösung verlief die Anlagerung von Bromwasserstoff weniger glatt.

Die Base wurde durch verd. Ammoniak in Freiheit gesetzt und als farblose Nadeln erhalten, die sich aber bald braun färbten. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen sie bei 87—89° (korr.).

0.1568 g Sbst.: 0.2886 g CO₂, 0.0558 g H₂O, 0.0471 g Br. 0.1374 g Sbst.: 18.9 ccm N (19°, 759 mm).

C₁₁H₁₀N₃Br. Ber. C 50.00, H 3.82, N 15.92, Br 30.27.

Gef. „ 50.20, „ 3.98, „ 16.02, „ 30.04.

Das 4'-Brom-benzol-4-hydrazo-pyridin ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser; es oxydiert sich recht leicht an der Luft unter Braunfärbung. Ammoniakalische Silberlösung reduziert es bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen.

4'-Brom-benzol-4-azo-pyridin.

Der Hydrazokörper ließ sich in der beim Chlorderivat angegebenen Weise, durch Kochen mit 50-proz. Natronlauge in die Azoverbindung überführen.

0.1208 g Sbst.: 0.2234 g CO₂, 0.0353 g H₂O, 0.0364 g Br.

C₁₁H₈N₃Br. Ber. C 50.38, H 3.08, Br 30.50. Gef. C 50.44, H 3.27, Br 30.13.

Das 4'-Brom-benzol-4-azo-pyridin krystallisiert aus Alkohol in roten Stäbchen vom Schmp. 140—141° (korr.); es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Eisessig mit braunroter Farbe. In kaltem Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in verd. Mineralsäuren mit hellbrauner Farbe. In konz. Schwefelsäure löst es sich tiefviolett; beim Verdünnen schlägt die Farbe in Hellbraun um.

2'.4'-Dibrom-benzol-4-hydrazo-pyridin.

Das bromwasserstoffsäure Salz dieses Hydrazokörpers wurde aus dem Monobrom-benzol-azo-pyridin ebenfalls durch Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig gewonnen, wobei am Schluß noch 1/4 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt werden mußte. Nach dem Erkalten schied sich der neue Stoff ab und wurde nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Gestalt farbloser Prismen vom Schmp. 239° (korr.) erhalten. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie.

0.1572 g Sbst.: 0.1781 g CO₂, 0.0365 g H₂O, 0.0884 g Br.

C₁₁H₈N₃Br₂, HBr. Ber. C 31.14, H 2.38, Br 56.56. Gef. C 30.90, H 2.60, Br 56.24.

Das Hydrobromid ist leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

Durch Behandeln mit verd. Ammoniak wurde die freie Base erhalten. Aus heißem Alkohol krystallisierte sie in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 104—105° (korr.).

0.1120 g Sbst.: 0.1564 g CO₂, 0.0280 g H₂O, 0.0518 g Br.

C₁₁H₈N₃Br₂. Ber. C 38.49, H 2.65, Br 46.62. Gef. C 38.09, H 2.80, Br 46.25.

Das 2'.4'-Dibrom-benzol-4-hydrazo-pyridin zeigt annähernd die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das entsprechende Chlorderivat.

2'.4'-Dibrom-benzol-4-azo-pyridin.

Die Oxydation des Hydrazoderivates wurde durch Kochen mit 100 Tln. 10-proz. Natronlauge bewerkstelligt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildete die Azoverbindung gelbbraune Nadeln, die bei 138—139° (korr.) schmolzen.

0.0928 g Sbst.: 0.0431 g Br. C₁₁H₇N₃Br₂. Ber. Br 46.89. Gef. Br 46.45.

Die Eigenschaften und Löslichkeiten der 2'.4'-Dibrom-benzol-4-azo-pyridins gleichen weitgehend denen des entsprechenden Dichlorderivats.

Das 2',4'-Dibrom-4-azo-pyridin wurde sowohl durch Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig bei Zimmertemperatur, wie auch durch Kochen mit Salzsäure zu dem entsprechenden Dibromhydrazokörper reduziert.

4'-Chlor-benzol-4-hydrazo-2.6-lutidin.

Das Benzol-azo-lutidin⁹⁾ ließ sich vollkommen analog dem Pyridin-Derivat in den chlorierten Hydrazokörper überführen, entweder durch Eintragen in heiße konz. Salzsäure, wobei eine tiefviolette Färbung auftrat, oder besser durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die kalte methylalkoholische Lösung der Base, die sich zunächst tiefrot, dann vorübergehend violett und schließlich hellbraun färbte. Wurde die Lösung noch $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und dann eingeeengt, so krystallisierte das gesuchte Salz nach dem Erkalten in länglichen Tafeln vom Schmp. 276⁰ (korr.) vollkommen rein aus. Die Ausbeute betrug über 80% der Theorie.

0.1078 g Sbst.: 0.2164 g CO₂, 0.0522 g H₂O, 0.0268 g Cl. — 0.0964 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 751 mm).

C₁₃H₁₅N₃Cl₂. Ber. C 54.91, H 5.32, N 14.79, Cl 24.96.
Gef. „ 54.75, „ 5.42, „ 14.89, „ 24.92.

Das salzsaure 4'-Chlor-benzol-4^hhydrazo-lutidin ist leicht löslich in verd. Mineralsäuren, heißem Wasser und heißem Alkohol.

Die freie Base wurde durch Zugabe von Ammoniak zu dem in heißem Wasser gelösten Hydrochlorid als milchiger Niederschlag gewonnen. Aus Alkohol krystallisiert sie in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 82⁰ (korr.).

0.0914 g Sbst.: 0.2102 g CO₂, 0.0482 g H₂O, 0.0128 g Cl.

C₁₃H₁₄N₃Cl. Ber. C 63.00, H 5.70, Cl 14.32. Gef. C 62.72, H 5.90, Cl 14.01.

Das 4'-Chlor-benzol-4-hydrazo-lutidin löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Es oxydiert sich leicht an der Luft unter Rotfärbung. Saure Silbernitrat-Lösung reduziert es bereits in der Kälte, Fehling'sche Lösung in der Kälte kaum, schnell beim Erwärmen.

4'-Chlor-benzol-4-azo-2.6-lutidin.

Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 25 Tln. 2-n. Natronlauge bei Luftzutritt ließ sich der Hydrazokörper glatt zum Azoderivat oxydieren; die schied sich während der Reaktion als ein beim Abkühlen erstarrendes Öl ab. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet es orangefarbene Nadeln vom Schmp. 99—100⁰ (korr.).

0.1324 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.0619 g H₂O, 0.0188 g Cl. — 0.0964 g Sbst.: 14.4 ccm N (19°, 755 mm).

C₁₃H₁₂N₃Cl. Ber. C 63.52, H 4.93, N 17.11, Cl 14.44.
Gef. „ 63.69, „ 5.23, „ 17.30, „ 14.20.

Das 4'-Chlor-benzol-azo-lutidin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit roter bis gelbroter Farbe. Mit konz. Säuren entsteht eine tiefrote bis violette Lösung, deren Farbe beim Verdünnen mit Wasser in Orange übergeht.

Wurde in die gelbrote methylalkoholische Lösung des Azokörpers unter Kühlen trockne Salzsäure eingeleitet, so färbte sich die Flüssigkeit zunächst tiefrot, hellte sich aber bald auf und war nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Einleiten nur noch hellgelb gefärbt. Nach starkem Einengen schied die Lösung beim Erkalten

⁹⁾ W. Marckwald und K. Rudzik, B. 36, 1119, [1903].

einen weißen Stoff ab, der aus Alkohol in Form farbloser, derber Prismen krystallisierte, die bei 246° (korr.) schmolzen. Die Ausbeute war mäßig.

0.1120 g Sbst.: 0.2004 g CO₂, 0.0464 g H₂O, 0.0371 g Cl.
C₁₃H₁₃N₃Cl₂, HCl. Ber. C 48.98, H 4.43, Cl 33.40. Gef. C 48.80, H 4.64, Cl 33.12.

Das salzsaure 2'.4'-Dichlor-benzol-4-hydrazo-lutidin ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig und Mineralsäuren.

Benzol-4-azo-2.6-lutidin-3-carbonsäure-Nitrat,
C₆H₅.N:N.C₅HN(CH₃)₂.COOH, HNO₃.

Wir haben die Benzol-4-hydrazo-lutidin-carbonsäure nach der Vorschrift von Michaelis und v. Arend¹⁰⁾ aus Phenyl-hydrazin und 4-Chlor-lutidin-3-carbonsäureester dargestellt. Zunächst versuchten wir auf verschiedene Weise vergeblich, dieselbe zum Azokörper zu oxydieren, dies gelang endlich mit verd. Salpetersäure. Wurde sie mit der 10-fachen Menge 2-n. Salpetersäure vorsichtig erwärmt, so färbte sich die hellgelbe Lösung nach wenigen Minuten plötzlich dunkel, wobei sie sich stark erwärmte und lebhaft Stickoxyde entwickelte. Nach kurzem weiterem Erwärmen trübte sich die tiefrote Lösung; nun wurde das Erhitzen unterbrochen und sofort nach dem Erkalten der flockige, rote Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich nach 24-stdg. Stehen in der Kälte in reichlicher Menge rote, quadratische Tafeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 98—99° zeigten; aus Alkohol krystallisierte der Stoff in roten Nadeln. Ausbeute etwa 35% der Theorie.

0.1286 g Sbst.: 0.2479 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 19.1 ccm N (21°, 750 mm).

C₁₄H₁₄O₅N₄. Ber. C 52.80, H 4.43, N 17.61. Gef. C 52.60, H 4.60, N 17.51.

Es lag das Nitrat der Benzol-4-azo-2.6-lutidin-3-carbonsäure vor; es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig mit roter Farbe, unlöslich in Äther und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure und in Salpetersäure ist tiefrot gefärbt, die in Salzsäure tiefviolett.

Nitro-benzol-4-azo-2.6-lutidin-3-carbonsäure.

Wurde bei der oben beschriebenen Oxydation der Benzol-hydrazo-lutidin-carbonsäure nach der heftigen Reaktion noch einige Zeit, etwa 1/2 Stde., auf dem Wasserbade erwärmt, so bildete sich ein reichlicher Niederschlag von roten Flocken und Häutchen. Dieser wurde vor dem völligen Erkalten abfiltriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1162 g Sbst.: 0.2374 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.1159 g Sbst.: 18.4 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₄. Ber. C 55.98, H 4.03, N 18.67. Gef. C 55.72, H 4.49, N 18.35.

Nach seinem Entstehen und der Analyse halten wir diesen Stoff für die Nitro-benzol-4-azo-2.6-lutidin-3-carbonsäure, obgleich ein Beweis für diese Konstitution noch aussteht; sie bildet kleine, dunkelrotviolette Krystalle von grünem Oberflächenschimmer, die erst oberhalb 300° schmelzen; sie löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser. Ihre Lösung in starken Mineralsäuren ist rot bis rotgelb, nicht so tief gefärbt wie die der anderen Azokörper. Die salzsaure Lösung entfärbte sich zwar beim Erhitzen ein wenig, doch konnten wir keinen Hydrazokörper isolieren.

¹⁰⁾ siehe Fußnote 4

4'-Chlor-benzol-4-hydrazo-2.6-lutidin-3-carbonsäure-Hydrochlorid, $C_6H_4Cl.NH.NH.C_5HN(CH_3)_2.COOH, HCl$.

Wir haben für den folgenden Versuch das Nitrat der Azoverbindung verwandt, da wir annahmen, daß die Salpetersäure bei dem Arbeiten in der Kälte nicht störe.

Das Nitrat der Azo-carbonsäure wurde in der 10-fachen Menge Methylalkohol gelöst, und in die mit Kältemischung gekühlte Flüssigkeit langsam trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Die tiefrote Farbe der Lösung wurde zunächst noch ein wenig dunkler, hellte sich aber bald auf und war nach etwa 20 Min. völlig verschwunden. Das Einleiten von Salzsäure wurde unterbrochen, und die Lösung, die sich ein wenig erwärmt hatte, wurde scharf abgekühlt, worauf sich bald feine, weiße Nadeln abschieden. Da sie sich beim Umkrystallisieren gelb färbten, wurden sie nur durch Waschen mit wenig Methylalkohol und Äther gereinigt.

0.700 g Sbst.: 0.1304 g CO_2 , 0.0294 g H_2O , 0.0151 g Cl.
 $C_{14}H_{14}O_2N_3Cl, HCl$. Ber. C 51.20, H 4.61, Cl 21.02. Gef. C 50.80, H 4.70, Cl 21.57

Diesalzsäure 4'-Chlor-benzol-4-hydrazo-2.6-lutidin-3-carbonsäure krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln, die bei 293^0 unter Braunfärbung schmelzen. In Wasser und Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich; in Salzsäure und Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber, in Salpetersäure mit roter Farbe.

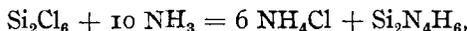
52. Robert Schwarz und Walter Sexauer: Silicium-Stickstoff-Verbindungen mit Siliciumbrücke.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 4. Januar 1926.)

Bei der Reaktion zwischen Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6 , und gasförmigem Ammoniak soll nach Besson¹⁾ eine Anlagerungsverbindung der Zusammensetzung $Si_2Cl_6, 10 NH_3$ entstehen. Da das Siliciumtetrachlorid bei der analogen Reaktion nach Blix und Wirbelauer²⁾, Vigouroux und Hugot³⁾ nicht Ammoniak addiert, sondern unter Abspaltung von Ammoniumchlorid Amido- und Imidoverbindungen liefert, erscheint die Bessonsche Molekülverbindung recht unwahrscheinlich.

Bei der von uns vorgenommenen Untersuchung hat sich ergeben, daß die Verbindung nicht existiert. Vielmehr reagiert Siliciumhexachlorid schon bei sehr tiefer Temperatur mit flüssigem Ammoniak in Form einer doppelten Umsetzung, sämtliche Chloratome werden in Form von Ammoniumchlorid abgespalten, und es entsteht primär, nach der Gleichung



ein polymeres Bisamido-imido-disilan (I), eine Siliciumstickstoffverbindung also, die eine Siliciumbrücke enthält.



Bei Temperaturerhöhung (auf etwa -10^0) spaltet diese Verbindung ein Molekül Ammoniak ab, wodurch das polymere $(Si_2N_4H_3)_x$, das Triimido-

1) C. r. **110**, 518 [1890].

2) B. **36**, 4220 [1903].

3) C. r. **136**, 1670 [1903].