

## 265. A. Hantzsch und A. Burawoy: Über die Salze aus Benzol-4-azo-pyridin.

(Eingegangen am 26. Mai 1930.)

Die chinoiden Formeln der violettrotten Salze aus *p*-Amino-azobenzolen,  $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NR_2X$ , sind neuerdings von E. Koenigs und seinen Mitarbeitern <sup>1)</sup> angegriffen worden. Sie sollen deshalb unhaltbar sein, weil das gelbe Benzol-azo-pyridin,  $C_6H_5.N:N.C_5H_4N$ , sich nach ihrer Angabe in konz. Säuren mit violetter Farbe lösen soll; und da eine chinoid Formulierung dieser Salze nicht möglich ist, sei auch für die analoge Farbvertiefung bei der Bildung der violetten Salze aus den gelben *p*-Amino-azobenzolen eine chinoid Umlagerung ausgeschlossen. Deshalb sollen auch nach E. Koenigs die violetten Salze des Benzol-azo-pyridins und die der *p*-Amino-azobenzole ihre intensive Farbe einer Salzbildung am Azo-Stickstoff gemäß den Formeln  $C_6H_5.N(HX):N.C_5H_4N$  und  $C_6H_5.N(HX):N.C_6H_4.NR_2$  verdanken. Jedoch soll in den violetten Salzen des Benzol-azo-pyridins außerdem auch das Stickstoffatom des Pyridin-Restes durch ein zweites Mol. Säure abgesättigt sein.

Allein diese Schlußfolgerung ist unrichtig; denn um das Entscheidende voranzustellen: Diese violetten Salze leiten sich gar nicht vom Benzol-azo-pyridin ab, sondern von einer durch Kondensation entstandenen dimolaren Base. Das monomolare Benzol-azo-pyridin bildet zwei Reihen von Salzen: Zunächst mit 1 Mol. Säure orangegelbe, auch in verd. Säuren enthaltene beständige Pyridiniumsalze von der Formel  $C_6H_5.N:N.C_5H_4NHX$ , die von E. Koenigs nicht isoliert worden sind, und mit 2 Mol. Säure tief orangerote Salze, wahrscheinlich von der Formel  $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ X \end{matrix} \langle \text{---} \rangle :N.NH$

$.C_5H_4NHX$ . Sie sind wegen ihrer Unbeständigkeit nicht zu isolieren, aber in frisch bereiteten Lösungen der Base in konzentrierten Säuren enthalten. Die Struktur der einsäurigen Salze ist dadurch nachgewiesen worden, daß ihre Lösungen in verd. Säuren, wie gezeigt werden wird, optisch ähnlich sind mit der des Methylchlorids  $C_6H_5.N:N.C_5H_4NCH_3Cl$ . Schon diese Feststellung widerspricht der Annahme E. Koenigs, daß die roten Salze der *p*-Amino-azobenzole die Formel  $C_6H_5.N(HX):N.C_6H_4.NR_2$  besitzen sollen; denn danach ist im einsäurigen Salz des Benzol-azo-pyridins, das nicht chinoid formuliert werden kann, das Wasserstoffatom des Säure-Moleküls normalerweise an den stärker basischen Pyridinrest fixiert, während es im Gegensatz hierzu bei den *p*-Amino-azobenzol-Salzen an den Azobenzolrest gebunden ist, was nur durch eine Beteiligung der basischen Aminogruppe an der Bindung des Anions, also durch die chinoid Formulierung  $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:N(CH_3)_2X$  erklärt werden kann.

Nunmehr folgt der Nachweis, daß die einsäurigen Salze des Benzol-azo-pyridins die Formel  $C_6H_5.N:N.C_5H_4NHX$  besitzen. Da dies durch Vergleich des Absorptionsspektrums des Hydrochlorids mit dem des Jod- bzw. Chlormethylats geschehen ist, sei zuvor deren Darstellung kurz angeführt:

<sup>1)</sup> E. Koenigs, W. Freigang, G. Lobmeyer, A. Zscharn, B. **59**, 321 [1926].

Benzol-azo-pyridin-Monohydrochlorid wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäure-Gas in eine ätherische Lösung des Benzol-azo-pyridins bis zur Entfärbung derselben ausgefällt; es ist orangefarben, schmilzt unter Zersetzung bei 175—180° und ist in Wasser und Alkohol zufolge der sauren Reaktion unter teilweiser Spaltung in Benzol-azo-pyridin und Säure löslich.

0.1015 g Sbst.: 0.0644 g AgCl. —  $C_{11}H_{10}N_3Cl$ . Ber. Cl 16.17. Gef. Cl 15.7.

Benzol-azo-pyridin-Methyljodid,  $C_6H_5.N:N.C_5H_4NCH_3J$ .

Benzol-azo-pyridin wurde mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden stehen gelassen und alsdann kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Zur Entfernung von unverändertem Benzol-azo-pyridin wurde das Jodmethylat in absol. Alkohol gelöst, aus der filtrierten Lösung mit Äther gefällt und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert. Braune Krystalle vom Schmp. 188°.

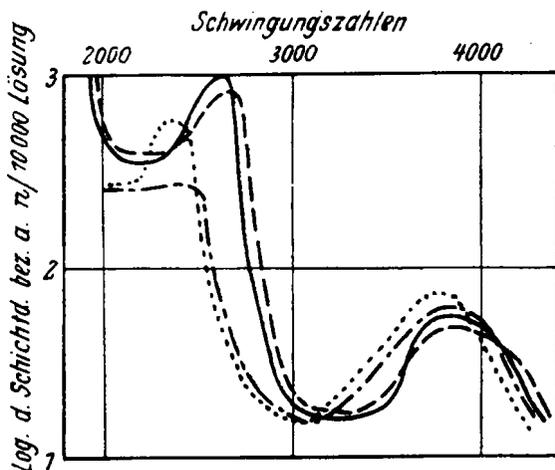
0.1308 g Sbst.: 0.0358 g AgJ. —  $C_{12}H_{12}N_3J$ . Ber. J 39.1. Gef. J 39.6.

Benzol-azo-pyridin-Methylchlorid wurde aus dem Jodmethylat durch Digerieren mit Silberchlorid in alkohol. Lösung erhalten. Es ist orangefarben wie das Hydrochlorid und in Wasser und Alkohol wesentlich leichter löslich.

0.0860 g Sbst.: 0.0517 g AgCl. —  $C_{12}H_{12}N_3Cl$ . Ber. Cl 15.2. Gef. Cl 14.9.

Konz. Salzsäure, 50—80-proz. Schwefelsäure und 70-proz. Perchlorsäure lösen es wie das Benzol-azo-pyridin mit orangeroter, erst allmählich violett werdender Farbe, indem sich ein dem violetten Salz der polymeren Base des Benzol-azo-pyridins ähnlich konstituiertes Salz bildet.

Wie Tafel I zeigt, absorbiert Benzol-azo-pyridin-Monohydrochlorid, das zur Zurückdrängung der Hydrolyse in 2-n. Salzsäure gemessen wurde, sehr ähnlich wie Benzol-azo-pyridin-Methylchlorid  $C_6H_5.N:N.C_5H_4NCH_3Cl$  und entspricht daher der Formel  $C_6H_5.N:N.C_5H_4NHCl$ , ist aber optisch verschieden vom freien Benzol-azo-pyridin, das wiederum ähnlich wie freies Azobenzol absorbiert.



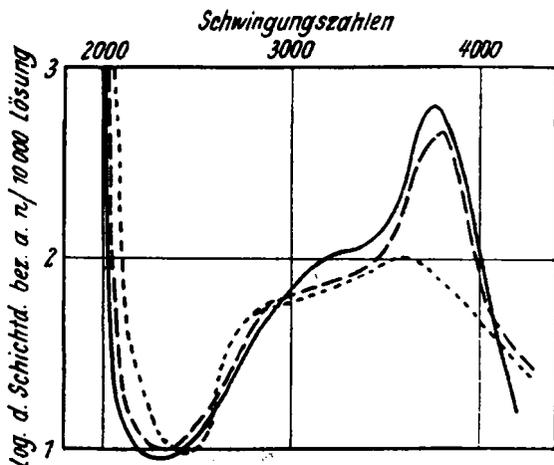
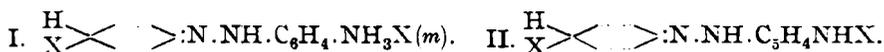
Tafel I.

———  $C_6H_5.N_2.C_6H_5$   
 - - -  $C_6H_5.N_2.C_5H_4N$   
 .....  $C_6H_5.N_2.C_5H_4NCH_3Cl$   
 - - -  $C_6H_5.N_2.C_5H_4N HCl$  in 2-n. HCl

} in  $C_2H_5.OH$

Aus der Ähnlichkeit der Spektren des Azobenzols und Benzol-azo-pyridins ergibt sich auch, daß der basische Pyridinrest im Benzol-azo-pyridin keine auxochromen Eigenschaften besitzt, wie E. Koenigs annimmt. Dementsprechend wirkt auch die Salzbildung am Pyridin-Stickstoff des Benzol-azo-pyridins nicht hypsochrom wie die an einer auxochromen Gruppe, z. B. bei der Bildung des Dimethylgelb-Jodmethylats aus Dimethylgelb, sondern bathochrom, wie überhaupt Salzbildung an einer eine Doppelbindung besitzenden Iminogruppe im allgemeinen bathochrom wirkt. Danach ist auch Benzol-azo-pyridin nicht den *para*-Amino-azobenzolen vergleichbar. Schon deshalb kann aus dem Verhalten des Benzol-azo-pyridins gegen Säuren nicht die Unhaltbarkeit der chinoiden Formeln der violettrotten Salze der *p*-Amino-azobenzole gefolgert werden.

Wohl aber bildet *meta*-Amino-azobenzol, dessen Salze gleichfalls nicht chinoid zu formulieren sind, wie Benzol-azo-pyridin ein einsäuriges Salz von der Formel  $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_3X(m)$ , und auf Grund seines Spektrums nach Tafel 2 in konz. Schwefelsäure ein gelbes, dem Azobenzol-Salz entsprechendes Salz der Formel I.



Tafel 2.

——— Azobenzol  
 - - - - - *m*-Amino-azobenzol  
 ..... Benzol-azo-pyridin

} in konz.  $H_2SO_4$

Die in konzentrierten Säuren enthaltenen Salze des Benzol-azo-pyridins mit 2 Mol. Säure sind nicht violett, sondern orangerot und gehen erst sekundär durch Kondensation in die violetten Salze über; denn die frisch bereiteten Lösungen des Benzol-azo-pyridins in konzentrierter Salzsäure, 50–80°

proz. Schwefelsäure<sup>2)</sup> und 70-proz. Perchlorsäure sind nicht, wie E. Koenigs angibt, violett, sondern orangerot; sie werden erst allmählich violett bzw. blau. Nur rauchende Salzsäure löst sofort violett, wohl deshalb, weil in dieser stark konzentrierten Säure das orange Chlorid sich sehr schnell zu dem violetten Salz kondensiert, so daß sich kleine Mengen des letzteren sofort bilden.

Die wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isolierbaren orangeroten zweisäurigen Salze des Benzol-azo-pyridins werden ähnlich den einsäurigen orangegelben Salzen des Azobenzols und den oben erwähnten zweisäurigen Salzen des *m*-Amino-azobenzols gemäß der obigen Formel II konstituiert sein<sup>3)</sup>.

Die Isolierung der Base der violetten Salze und ihres violetten Hydrochlorids ist erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff- bzw. Bromwasserstoffgas auf Benzol-azopyridin konnte das violette Chlorid oder Bromid deshalb nicht erhalten werden, weil hierbei nach E. Koenigs durch Addition von 2 Mol. Säure *p*-Chlor- bzw. *p*-Brom-benzol-hydrazo-pyridin-Hydrochlorid bzw. -Hydrobromid,  $X.C_6H_4.NH.NH.C_5H_4NHX$ , entsteht. Zwar färbt sich bei fortgesetztem Einleiten dieser Säuren in Lösungen des Benzol-azo-pyridins in Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff das primär ausgefallene orangefarbene einfach-saure Pyridiniumsalz violett; jedoch verliert dieses Produkt an der Luft sofort unter Braunfärbung Säure und ergibt beim Umkrystallisieren stets das farblose Salz des halogenierten Benzol-hydrazo-pyridins, das danach nur durch sehr kleine Mengen des violetten Salzes angefärbt worden war.

Die Isolierung der Base der violetten Salze gelang endlich mit Hilfe 70-proz. Perchlorsäure. Die zuerst entstehende orange Farbe dieser Lösung geht schon nach wenigen Minuten über grün in blau über. Diese blaue Lösung<sup>4)</sup> wurde unter Eiskühlung und starkem Rühren mit Ammoniak versetzt, die Suspension tüchtig verrieben und nach einiger Zeit filtriert. Dem getrockneten, nicht einheitlichen Rückstand wurde mit Äther und Benzol eine gelbrote pulverförmige Substanz entzogen, die trotz zahlreicher Versuche aus Benzol und Benzol-Petroläther nicht krystallinisch erhalten werden konnte und sich oberhalb 130° zersetzte<sup>5)</sup>.

<sup>2)</sup> Auch von konz. Schwefelsäure wird Benzol-azo-pyridin nicht violett, sondern braungelb gelöst. Doch wird es in dieser Lösung, die erst nach tagelangem Stehen violett wird, rasch sulfuriert; denn die alkalisch-gemachte Lösung bleibt auch nach dem Behandeln mit Äther gelb, während Benzol-azo-pyridin aus wäßriger Lösung durch Äther vollkommen extrahiert wird.

<sup>3)</sup> Diese Formel wird dadurch gestützt, daß das in konz. Schwefelsäure gelöste Salz des sulfurierten Benzol-azo-pyridins, das sich vom Benzol-azo-pyridin durch eine optisch nur wenig wirksame (wahrscheinlich in *p*-Stellung befindliche) HO<sub>2</sub>S-Gruppe unterscheidet, nach Tafel 2 ähnlich wie das orangegelbe Salz des Azobenzols absorbiert.

<sup>4)</sup> Daß die perchlorsaure Lösung nicht wie die salzsaure und schwefelsaure Lösung violett, sondern blau wird, ist auf ein durch Perchlorsäure entstehendes Nebenprodukt zurückzuführen, das sich in konz. Säuren blau löst und von dem bereits Spuren genügen, um die Farbe des violetten Salzes zu überdecken.

<sup>5)</sup> Der in Äther und Benzol unlösliche geringe Rückstand, der u. a. neben einer farblosen Verbindung die schon erwähnte, in konz. Säuren sich blau lösende Verbindung enthält, wurde infolge der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge nicht untersucht.

Die Analyse der über Natronkalk getrockneten Verbindung gab Werte, die etwas von denen für das Benzol-azo-pyridin berechneten abweichen, was vielleicht auf Spuren einer Verunreinigung zurückzuführen ist, da sich die Base nicht umkrystallisieren ließ.

0.00483 g Sbst.: 0.01248 g CO<sub>2</sub>, 0.00248 g H<sub>2</sub>O. — 0.00476 g Sbst.: 0.01230 g CO<sub>2</sub>, 0.00207 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 72.13, H 4.92. Gef. C 70.47, 70.53, H 5.75, 4.87.

Entscheidend für ihre Natur ist aber, daß ihre Bimolekularität kryoskopisch in Benzol-Lösung zugleich mit der Monomolarität des Benzol-azo-pyridins nachgewiesen wurde. Sie sei deshalb als Bis-Benzol-azo-pyridin bezeichnet.

Benzol-azo-pyridin: 0.1455 g, 0.1897 g Sbst. in 22.05 g Benzol: Δ = 0.189°, 0.240°.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. Ber. Mol.-Gew. 183. Gef. Mol.-Gew. 178, 184.

Bis-Benzol-azo-pyridin: 0.1690 g, 0.1600 g Sbst. in 17.64 g Benzol: Δ = 0.131°, 0.125°.

(C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Mol.-Gew. 366. Gef. Mol.-Gew. 373.3, 369.4.

Bis-Benzol-azo-pyridin löst sich in verd. Säuren mit rotbrauner Farbe zu einem zweifach-sauren Salz; denn aus Benzol- oder Äther-Lösung wurde durch trocknes Chlorwasserstoffgas das gleichfarbige Bis-hydrochlorid gefällt.

0.1530 g Sbst.: 0.1003 g AgCl. — C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>, 2HCl. Ber. Cl 16.17. Gef. Cl 16.22.

Dagegen sind die Lösungen in konz. Säuren violett; ihre Spektren zeigen dasselbe Farbband mit dem Maximum bei ca. 546 μμ wie die violett gewordenen Lösungen des Benzol-azo-pyridins in konz. Säuren. Dadurch ist die Identität der in den letzteren Lösungen befindlichen violetten Salze mit denen des Bis-Benzol-azo-pyridins erwiesen. Und da die violette Lösung der dimeren Base in rauchender Salzsäure etwa 50-mal intensiver absorbiert als eine solche des monomolaren Benzol-azo-pyridins, so wandelt sich in rauchender Salzsäure nur etwa 2% des Benzol-azo-pyridins in die dimere Base um, während die Hauptmenge in *p*-Chlor-benzol-hydrazo-pyridin-Hydrochlorid, Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCl, übergeht.

Die Darstellung eines violetten Perchlorats mißlang, da sich aus der violetten Lösung in 70-proz. Perchlorsäure nur ein schwer lösliches braunes Salz ausschied, das sicher das dem oben beschriebenen Bis-hydrochlorid entsprechende Bis-perchlorat ist. Dagegen konnte endlich durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Benzol-Lösung der Base das zuerst ausfallende braune Bis-hydrochlorid in das violette Hydrochlorid verwandelt werden, das aber nur in einer Chlorwasserstoffgas-Atmosphäre beständig ist und an der Luft sehr rasch unter Verlust von Chlorwasserstoff das braune Bis-hydrochlorid zurückbildet<sup>6)</sup>. Da dieses sehr saure Salz wegen seiner Unbeständigkeit nicht direkt analysiert werden konnte, wurde seine Zusammensetzung durch Bestimmung der Gewichtszunahme des Bis-Benzol-azo-pyridins im Chlorwasserstoffgas-Strom annähernd ermittelt. Danach enthält es mindestens 4, aber wahrscheinlich 5 Mol. Säure.

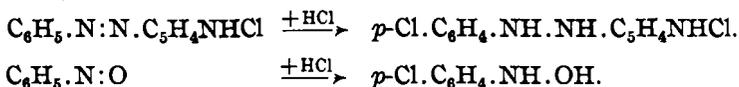
0.1515 g Sbst.: 0.071 g HCl. — 0.1332 g Sbst.: 0.064 g HCl.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>, 4HCl. Ber. HCl 39.9. Gef. HCl 46.9, 47.8.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>, 5HCl. Ber. HCl 49.9.

<sup>6)</sup> Da sich auch das beim Behandeln von Benzol-azo-pyridin mit Chlorwasserstoffgas in ätherischer oder benzolischer Lösung als Nebenprodukt entstandene, nicht zu isolierende, violette Salz ebenso verhält, so ist es mit dem eben beschriebenen identisch.

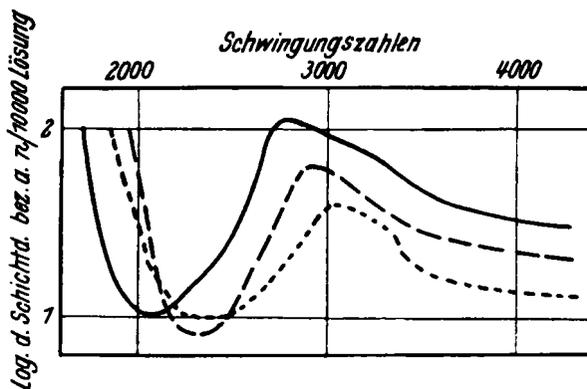
Die Konstitution des Bis-Benzol-azo-pyridins ist zwar infolge Substanzmangels nicht einwandfrei nachgewiesen worden, aber doch mit einiger Sicherheit aus dem Verhalten des Nitroso-benzols gegen konz. Säuren herzuleiten<sup>7)</sup>. Denn diese beiden chemisch sehr verschiedenen Stoffe werden doch durch Säuren gleichartig verändert. Wie Benzol-azo-pyridin durch Salzsäure in *p*-Chlor-benzol-hydrazo-pyridin-Hydrochlorid übergeht, so wird auch Nitroso-benzol durch 1 Mol. HCl in *p*-Chlorphenyl-hydroxylamin verwandelt:



Und wie Nitroso-benzol durch konz. Schwefelsäure in das dimere *p*-Nitroso-diphenyl-hydroxylamin (1) übergeht, so wird sich Benzol-azo-pyridin, das sich vom Nitroso-benzol durch den Ersatz der Gruppe N:O durch die Gruppe N:N.C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N unterscheidet, durch konz. Säuren in Bis-Benzol-azo-pyridin von der Formel (2) kondensieren.



Diese Auffassung wird auch durch die optische Untersuchung des Bis-Benzol-azo-pyridins gestützt; denn da das Spektrum des Benzol-azo-pyridins mit dem des Azobenzols nach Tafel 1 fast identisch ist, also ein Benzolrest ähnlich einem Pyridinrest wirkt, so sollte das Bis-Benzol-azo-pyridin (2) ähnlich den *p*-Amino-azobenzolen R<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> absorbieren. Dies ist nach Tafel 3 auch der Fall.



Tafel 3.

--- *p*-Dimethylamino-azobenzol } in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.OH  
 ..... Bis-Benzol-azo-pyridin }  
 ——— Bis-Benzol-azo-pyridin in 2-n. HCl

<sup>7)</sup> E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand, B. 31, 1513 [1898]. — E. Bamberger, H. Büsdorf, B. Szolayski, B. 32, 210 [1899].

Das braune Bis-hydrochlorid ist hiernach ein Bis-pyridiniumsalz, dessen beide Pyridin-Stickstoffatome je ein Mol. Salzsäure binden, und das analog der stärkeren Absorption des einsäurigen Salzes des Benzol-azo-pyridins gegenüber der Base nach Tafel 3 ähnlich, aber stärker als seine Base absorbiert.

Endlich ist dem violetten Salz die den violettroten *p*-Amino-azobenzol-Salzen  $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NR_2X$  ähnliche Formel zu erteilen:

$XHNC_5H_4.NH.N:C_6H_4:NR'R''X$ , in der  $R' = C_6H_5$  und  $R'' = NH.C_5H_4NHX$

bedeutet. Daß dieses in einer Chlorwasserstoffgas-Atmosphäre nicht nur 3, sondern ca. 4–5 Mol. HCl aufnimmt, ist wie in vielen ähnlichen Fällen auf molekulare Bindung der überschüssigen Säure-Moleküle zurückzuführen. Daß in diesem Salz nur 3 Mol. Säure strukturell gebunden sind, geht auch daraus hervor, daß das violette Salz unter Säure-Abspaltung sehr rasch das braune Bis-hydrochlorid ohne Bildung einer Zwischenstufe regeneriert, und daß die violetten Lösungen des Bis-Benzol-azo-pyridins in konz. Säuren bei großer Verdünnung sofort die gelbbraune Farbe der Lösungen der zweifach-sauren Salze in verd. Säuren annehmen. Das aus dem Benzol-azo-pyridin-Methylchlorid in konz. Säuren entstehende violette Salz wird danach ähnlich dem violetten Salz des Bis-Benzol-azo-pyridins konstituiert sein, wobei nur die Stickstoffatome der beiden Pyridinreste statt durch Chlorwasserstoff durch Chlormethyl abgesättigt sind.

#### Zusammenfassung.

In den einfach-sauren Salzen des Benzol-azo-pyridins, die nicht chinoid formuliert werden können, ist entsprechend der Formel  $C_6H_5.N:N.C_6H_4NHX$  das Säure-Molekül normalerweise am stärker basischen Pyridin-Stickstoff und nicht am Azo-Stickstoff fixiert. Die Annahme von E. Koenigs, daß die roten *p*-Amino-azobenzol-Salze die azoide Konstitution  $C_6H_5.N(HX):N.C_6H_4.NR_2$  besitzen, ist deshalb unhaltbar, weil in diesen Salzen der Azobenzol-Rest das Wasserstoffatom des Säure-Moleküls bindet, was nur durch Beteiligung der basischen Aminogruppe an der Bindung des Anions, also durch eine chinoide Formulierung  $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:NR_2X$ , erklärt werden kann. Ebenso

ist der Einwand von E. Koenigs gegen die chinoide Formulierung dieser Salze, daß das orangerote Benzol-azo-pyridin sich in konz. Säuren mit violetter Farbe löse, obgleich eine chinoide Formulierung seiner Salze nicht möglich ist, deshalb nicht haltbar, weil die violette Farbe der Lösungen in konz. Säuren nicht einem Salz des Benzol-azo-pyridins, sondern einem Salz des dimeren Bis-Benzol-azo-pyridins zukommt; denn das in konz. Säuren primär entstehende zweifach-saure Salz des Benzol-azo-pyridins ist orangerot und kondensiert sich erst allmählich unter Bildung dieser violetten Salze. Durch diese Berichtigungen ist auch der letzte Einwand gegen die chinoiden Formeln der dunkel-farbigen Salze aus *p*-Amino-azobenzolen erledigt.