

34. Waldemar M. Fischer und Alfred Taurinsch: Die Molekülverbindungen von Oxy-azokörpern mit Säure-halogeniden.

(Eingegangen am 4. Dezember 1930.)

Bisher sind bei der Veresterung der Hydroxylgruppe von Alkoholen und Phenolen mit Säuren nur in vereinzelten Fällen Molekülverbindungen erhalten worden, die gleichzeitig als „Vorverbindungen“ im Sinne G. Reddelins¹⁾ aufgefaßt werden können²⁾. Bei Acylierungsreaktionen der Hydroxylgruppe vermittelt der Säure-chloride, -bromide oder -anhydride sind Molekülverbindungen in Substanz bisher nicht beobachtet worden, obgleich man in der Literatur Hinweise findet, daß solche Verbindungen sich bilden³⁾.

Als wir für gewisse Vergleichszwecke acylierte Oxy-azoverbindungen herstellen wollten, und zwar unter etwas abweichenden Bedingungen in ätherischer Lösung, konnten wir beobachten, daß beim Vermischen einer Oxy-azoverbindung mit einem Säure-chlorid die ätherische Lösung sich dunkler färbte und entweder sofort oder nach mehr oder weniger langer Zeit dunkelfarbige Niederschläge oder schöne, oftmals metallisch glänzende, halochrome Krystalle der Molekülverbindungen entstehen.

Die Bildung dieser Molekülverbindungen prüften wir daraufhin etwas näher, wobei wir fanden, daß alle Oxy-azoverbindungen mit Chloriden und Bromiden sowohl von Carbonsäuren wie anorganischen Säuren diese Verbindungen in Äther-, Benzol-, Petroläther- und Schwefelkohlenstoff-Lösungen bilden. Die Molekularverbindungen mancher Azoderivate der Phenole werden allerdings durch die genannten Lösungsmittel vollständig solvolysiert. In solchen Fällen konnten diese Verbindungen durch Schütteln der beiden Komponenten, ohne Lösungsmittel, auf der Schüttelmaschine während einiger Stunden erhalten werden.

Azo-kohlenwasserstoffe, alkylierte und acylierte Oxy-azoverbindungen bilden keine Molekülverbindungen mit Säure-chloriden und -bromiden. Aus diesem Grunde muß man annehmen, daß das Zustandekommen der Molekülverbindungen zwischen Oxy-azoverbindungen und Säure-halogeniden durch die Restvalenzen der Hydroxylgruppe, oder richtiger des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe, bedingt wird⁴⁾.

Die einfachsten Molekülverhältnisse von Oxy-azokörper und Säure-halogenid, nämlich 1:1, finden wir bei den Verbindungen von *p*-Benzol-azo-phenol mit einfachen Säure-chloriden wie Acetylchlorid, Propionylchlorid usw., aber bereits die Säure-bromide Acetylbromid und Benzoylbromid geben kompliziertere Verbindungs-Verhältnisse.

Am leichtesten bilden sich die Molekülverbindungen, falls die OH-Gruppe in *p*-Stellung zur Azogruppe steht. Befindet sich dieselbe jedoch in *o*-Stellung, so erfolgt die Verbindung bedeutend schwieriger, und häufig erleiden die Molekülverbindungen hier eine vollständige Solvolyse, so daß man sie in Gegenwart eines Lösungsmittels nicht erhalten kann und in solchen Fällen ganz ohne Lösungsmittel arbeiten muß. Ist in derjenigen Azokomponente, welche keine Hydroxylgruppe enthält, die *p*-Stellung besetzt, wie z. B. im

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 91, 220 [1915]. ²⁾ F. Feigl, B. 58, 1483 [1925].

³⁾ vergl. z. B. H. L. Basset u. K. F. Taylor, Journ. chem. Soc. London 1929, 1568; A. A. Ashdown, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 268 [1930].

⁴⁾ vergl. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 21 u. 196 [1927].

im 2.4.5-Tribrom-azo- α -naphthol oder *p*-Nitro-benzolazo-phenol so ist die Bildung der Molekülverbindungen gleichfalls erschwert, und man gewinnt den Eindruck, daß in den Oxy-azokörpern die *p,p'*-Stellungen konjugiert sind.

Die Ausbeuten an den beschriebenen Molekülverbindungen sind fast durchweg quantitativ, so daß sie nicht besonders angeführt worden sind.

Auffallend ist die große Luft-Beständigkeit vieler der hier beschriebenen Molekülverbindungen. Benzolazo-*p*-phenol-Acetylchlorid z. B., welches in schönen, dunkelroten Krystallen mit starkem Metallglanz kristallisiert, konnte tagelang in offenen Gefäßen im Laboratorium aufbewahrt werden, ohne daß es durch die Luft-Feuchtigkeit zersetzt wurde. In Benzol sind die Molekülverbindungen praktisch vollständig in die Komponenten gespalten, denn kryoskopische Bestimmungen ergeben eine Depression, die gleich ist der Summe der Depressionen der Komponenten. Trotzdem kann man beobachten, daß beim Hinzufügen eines Säure-chlorids zu der Lösung eines Oxy-azoverbindung in Benzol oder Äther die Farbe der Lösung tiefer wird, was wohl so zu deuten ist, daß die Molekülverbindung, von sehr intensiver Farbe, nur zu einem sehr geringen Betrage undissoziiert in der Lösung vorhanden ist, der unter der Empfindlichkeits-Grenze kryoskopischer Bestimmungen liegt. Manche dieser Molekülverbindungen können, ungeachtet der großen Dissoziation, jedoch aus Benzol umkrystallisiert werden.

Wir haben sehr verschiedene Oxy-azoverbindungen quantitativ auf ihr Bildungsvermögen der Molekülverbindungen untersucht, wobei diese Verbindungen isoliert und analysiert wurden. Eine Reihe anderer prüften wir nur qualitativ, um festzustellen, daß alle Oxy-azoverbindungen solche Molekülverbindungen zu bilden vermögen. Am Benzolazo-*p*-phenol prüften wir außerdem eine größere Reihe der Säure-halogenide auf ihr Bildungsvermögen dieser Molekülverbindungen.

Wie vorläufig noch nicht abgeschlossene Versuche zeigen, bilden nicht nur die Oxy-azoverbindungen, sondern auch die Azophenole und sehr viele andere Körperklassen mit Phenol-Charakter Molekülverbindungen mit Säure-halogeniden.

Beschreibung der Versuche.

Die meisten der hier, der Kürze halber, tabellarisch zusammengestellten Molekülverbindungen sind in ätherischer Lösung so dargestellt worden, daß zu 2–3 g der Azoverbindung in 25 ccm Äther 1.5–4 g des Säure-halogenids, bei Zimmer-Temperatur, langsam zugegeben wurden. Die Verbindungen scheiden sich entweder sofort aus oder aber im Verlauf einiger Tage. Nur in einigen Fällen, wie z. B. beim Benzolazo-*p*-phenol-Benzoylchlorid, beginnt die Krystallisation nach 7–10 Tagen und dauert 2–3 Wochen.

Bei den einzelnen Verbindungen ist das verwendete Lösungsmittel angegeben. Sämtliche Verbindungen sind analytisch durch Bestimmung des Halogens kontrolliert worden. Die Oxy-azokörper wurden nach den Angaben der Literatur hergestellt und besaßen den richtigen Schmelzpunkt.

- I. 1) Benzolazo-*p*-phenol-Acetylchlorid, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH, CH_3 \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 172° ,
- 2) Benzolazo-*p*-phenol-Propionylchlorid, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH, CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 162° ,
- 3) Benzolazo-*p*-phenol-Isovalerylchlorid, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH, (CH_2)_4CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 165° ,

- 4) Benzolazo-*p*-phenol-Benzoylchlorid, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 166° ,
- 5) Benzolazo-*p*-phenol-Phenyl-acetylchlorid, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 166° ,
- 6) Benzolazo-*p*-phenol-*p*-Nitro-benzoylchlorid, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, 2C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 177° ,
- 7) Benzolazo-*p*-phenol-Brom-acetylchlorid, $2C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, 3CH_2Br \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 165° ,
- 8) Benzolazo-*p*-phenol-Oxalylchlorid, $2C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, C_2O_2Cl_2$: Schmp. 175° ,
- 9) Benzolazo-*p*-phenol-Phthalylchlorid, $2C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, C_6H_4(CO \cdot Cl)_2$: Schmp. 166° ,
- 10) Benzolazo-*p*-phenol-Phosgen, $5C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, 2COCl_2$: Schmp. 165° ,
- 11) Benzolazo-*p*-phenol-Acetylbromid, $4C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, 5CH_3 \cdot CO \cdot Br$: Schmp. 165° ,
- 12) Benzolazo-*p*-phenol-Benzoylbromid, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, 2C_6H_5 \cdot CO \cdot Br$: Schmp. 158° ,
- 13) Benzolazo-*p*-phenol-Sulfurylchlorid, $2C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, SO_2Cl_2$: Schmp. 138° ,
- 14) Benzolazo-*p*-phenol-Thionylchlorid, $2C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, SOCl_2$: Schmp. 173° ,
- 15) Benzolazo-*p*-phenol-Phosphortrichlorid, $3C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, PCl_3$: Schmp. 173° ,
- 16) Benzolazo-*p*-phenol-Phosphoroxychlorid, $3C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, POCl_3$: Schmp. 165° .

Alle Verbindungen des Benzolazo-phenols wurden in ätherischer Lösung hergestellt.

- II. 17) Benzolazo-*o*-kresol-Acetylchlorid, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3, CH_3 \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 175° (Äther),
- 18) Benzolazo-*o*-kresol-Propionylchlorid, $2C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3, 3CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 172° (Äther),
- 19) Benzolazo-*o*-kresol-Benzoylbromid, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3, 2C_6H_5 \cdot CO \cdot Br$: Schmp. 166° (Äther),
- 20) Benzolazo-*o* kresol-Phosgen, $2C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3, COCl_2$: Schmp. 167° (Äther).

Das Phosgen wurde in Form einer 20-proz. Lösung in Toluol zugegeben.

- III. 21) *p*-Nitro-benzolazo-*p'*-phenol-Acetylchlorid, $3NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, 2CH_3 \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 164° ,
- 22) *p*-Nitro-benzolazo-*p'*-phenol-Benzoylbromid, $2NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH, 3C_6H_5 \cdot CO \cdot Br$: Schmp. 146° .

21 ist durch Schlütteln der Komponenten, ohne Lösungsmittel, 22 in ätherischer Lösung erhalten worden.

- IV. 23) Benzolazo-*p*-kresol-Benzoylbromid, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3, C_6H_5 \cdot CO \cdot Br$: Zersetzlich (Äther).
- V. 24) *p*-Nitro-benzolazo-resorcin-Propionylchlorid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2, CII_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 158° ,
- 25) *p*-Nitro-benzolazo-resorcin-Benzoylbromid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2, 2C_6H_5 \cdot CO \cdot Br$: Schmp. 131° .

Die Verbindungen 24 und 25 wurden durch direkte Vereinigung der Komponenten erhalten.

- VI. 26) *p*-Toluolazo-salicylsäure-Propionylchlorid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH, CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$: Schmp. 205° ,

- 27) *p*-Toluolazo-salicylsäure-Benzoylbromid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Br}$: Schmp. 210°.

Verbindung 26 ist durch direkte Vereinigung der Komponenten, 27 in ätherischer Lösung dargestellt.

- VII. 28) Benzolazo- α -naphthol-Acetylchlorid, $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{OH}(\alpha)$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$: Schmp. 183° (Äther),
 29) Benzolazo- α -naphthol-Propionylchlorid, $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{OH}(\alpha)$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$: Schmp. 195° (Äther),
 30) Benzolazo- α -naphthol-Benzoylbromid, $4\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{OH}(\alpha)$, $3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Br}$: Schmp. 183° (Äther),
 31) Benzolazo- α -naphthol-Thionylchlorid, $4\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{OH}(\alpha)$, SOCl_2 : Schmp. 187° (Äther),
 32) Benzolazo- α -naphthol-Zinntetrachlorid, $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{OH}(\alpha)$, SnCl_4 : Schmp. 248° (Äther),
- VIII. 33) Benzolazo- β -naphthol-Benzoylbromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{OH}(\beta)$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Br}$: Schmp. 126° (Äther),
- IX. 34) α -Naphthalinazo-*p*-phenol-Acetylchlorid, $(\alpha)\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$: Schmp. 148°,
 35) α -Naphthalinazo-*p*-phenol-Propionylchlorid, $(\alpha)\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$: Schmp. 155°,
 36) α -Naphthalinazo-*p*-phenol-Benzoylbromid, $(\alpha)\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Br}$: Schmp. 146°.

Verbindung 34 ist durch direkte Vereinigung der Komponenten, 35 und 36 sind in ätherischer Lösung erhalten worden.

- X. 37) β -Naphthalinazo-*p*-phenol-Propionylchlorid, $(\beta)\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$: Schmp. 165°.

Diese letztere Verbindung bildet sich aus einer Lösung von 1 g der Azoverbindung in 250 ccm Benzol durch Zugabe von 1 g Propionylchlorid als grau-brauner, an der Luft beständiger Niederschlag.

Außer diesen zehn angeführten Oxy-azokörpern untersuchten wir noch das α -Naphthalinazo- α -naphthol und α -Naphthalinazo- β -naphthol, ferner das 2.4.6-Tribrom-benzolazo- α -naphthol, *o*-Nitro-benzolazo- α -naphthol und das 2.4-Dinitro-benzolazo- β -naphthol, jedoch nur qualitativ, ohne die entstandenen Verbindungen zu analysieren. Von den Säure-halogeniden bildet auch die Chlor-sulfonsäure recht stabile Molekülverbindungen.

Die drei letzten Oxy-azokörper bilden Molekülverbindungen nur in Benzol-Lösungen, die Nitro-azokörper nur mit Säure-bromiden. Einige der hier beschriebenen Verbindungen, besonders diejenigen der Chlor-sulfonsäure, dürften zur bequemen Dosierung des Halogenids dienen können.

Riga, Analyt. u. synthet. Laborat. d. Universität, 2. Dezember 1930.