

Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium der Universität
Lettlands in Riga

Die Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und Organo-magnesium-verbindungen

Von Alfred Taurinš

(Eingegangen am 20. April 1937)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, daß die p-Oxyazoverbindungen mit den Grignardschen Verbindungen und Magnesium-di-alkylen Molekülverbindungen zu bilden imstande sind. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Molekülverbindungen des p-Oxyazobenzols mit den Grignardschen Verbindungen näher zu untersuchen, sowie die Hydrierung des p-Oxyazobenzols durch Grignardsche Verbindungen und Magnesium-dialkyle zu studieren. Es erwies sich, daß p-Oxyazobenzol mit den Grignardschen Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen zwei Arten der Molekülverbindungen bildet, und durch alle Organo-magnesiumverbindungen zum Anilin und p-Aminophenol hydriert wird.

I. Die Molekülverbindungen von p-Oxyazobenzol mit Grignardschen Verbindungen

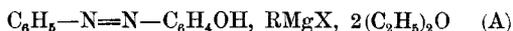
Die Reaktion der Hydroxylgruppe der organischen Stoffe mit Organomagnesium-halogeniden ist eine allgemeine Erscheinung, und auf dieser Reaktion gründet sich die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitinoff²⁾. p-Oxyazobenzol ist aber ein eigentümlicher Stoff,

¹⁾ A. Taurinš, Latvijas Universitātes Raksti. Acta Universitatis Latviensis. Chem. Ser. 2, 321 (1934). — Chem. Zentralbl. 1934, II, 3110.

²⁾ Zusammenstellung der Literatur: Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, Bd. IV, 792 (1924).

dessen Hydroxylgruppe reagiert nicht so leicht mit den Grignardschen Verbindungen, wie das bei Alkoholen und Phenolen üblich ist.

Wenn man zu einer ätherischen Lösung von p-Oxyazobenzol eine verdünnte Grignardsche Lösung vorsichtig zutropft und dafür sorgt, daß jeder Tropfen der Grignardschen Lösung in möglichst kurzer Zeit mit der ganzen Lösung vermischt wird, so reagiert die Hydroxylgruppe des p-Oxyazobenzols mit dem Grignardreagens nicht, und es entwickelt sich kein Kohlenwasserstoff. Aus der Lösung fällt eine rotbraune, krystallinische Molekülverbindung folgender Zusammensetzung aus:



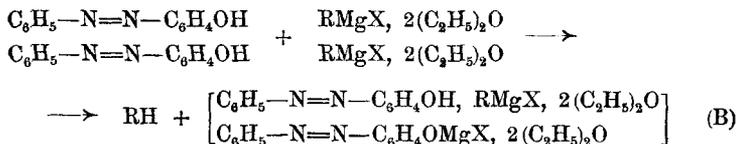
Bei der Darstellung dieser Molekülverbindungen A darf die Konzentration der Lösungen von p-Oxyazobenzol nicht 3—4%, und das Grignardreagens nicht 50—70% von der Menge des p-Oxyazobenzols übersteigen (berechnet im Molverhältnis 1:1).

Krystallinische Molekülverbindungen A wurden mit folgenden Organo-magnesium-bromiden und Jodiden erhalten:



Wenn zu einer Lösung von p-Oxyazobenzol in erwähnter Weise Lösungen von n-Propyl- und n-Butyl-magnesiumchlorid zutropft werden, so ist auch in diesen Fällen die Entwicklung von Gasen nicht zu bemerken. Aber an der Stelle der krystallinischen Molekülverbindungen A fällt eine kleine Menge einer weichen Masse aus und die Lösung färbt sich intensiv rot, was darauf deutet, daß Molekülverbindungen wohl entstanden, doch wegen ihrer großen Löslichkeit in der Lösung geblieben sind. Die rote Masse wird auch beim längeren Stehen unter Äther nicht krystallinisch.

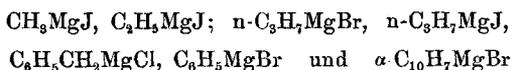
Wenn dagegen eine ätherische Lösung von p-Oxyazobenzol schnell mit dem Grignardreagens im Molverhältnis 1:1 versetzt wird, so entwickelt sich wohl in der Reaktion der Hydroxylgruppe Kohlenwasserstoff, aber nur die Hälfte vom theoretisch berechneten Volumen. Aus der Lösung fällt eine gelbe, krystallinische Molekülverbindung B aus. Es hat also folgende Reaktion stattgefunden:



Krystallinische Molekülverbindungen B entstehen sofort nach dem Vermischen der Lösungen von Komponenten nur mit Organo-magnesium-bromiden und Jodiden. Organo-magnesium-chloride erzeugen dagegen weiche, dunkelrote Niederschläge, von denen manche im Laufe von 6—12 Stunden sich zu Molekülverbindungen B krystallisieren.

Es gelingt nicht die Molekülverbindungen A mit allen Grignardschen Verbindungen darzustellen, denn manche von den letzteren, wie z. B. CH_3MgJ und $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}$, erzeugen auch bei sorgfältigster Arbeit nur Molekülverbindungen B.

Krystallinische Molekülverbindungen B wurden mit folgenden Grignardschen Verbindungen erhalten:



Bei der Darstellung der Molekülverbindungen B entwickelt sich in manchen Fällen weniger Kohlenwasserstoffgas, als es theoretisch berechnet wird. Diese Tatsache ist folgendermaßen zu erklären: Man kann nicht schnell genug das Grignardreagens zur Lösung von p-Oxyazobenzol zugeben, und darum entsteht zum Teil auch die Molekülverbindung A. Diese Erscheinung tritt besonders bei den höheren Alkyl-magnesium-halogeniden auf.

Wenn ein Mol p-Oxyazobenzol (198,10 g) mit einem Mol Grignardscher Verbindung (10000 ccm $\frac{1}{10}$ n) reagiert, so entstehen theoretisch 22,412 Liter Kohlenwasserstoffgas. Eine einfache Berechnung zeigt, daß einem Gramm p-Oxyazobenzol 50,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Grignardscher Lösung entsprechen, und daß bei der Reaktion solcher Stoffmengen sich 113,1 ccm (0°, 760 mm) Gas entwickeln. Die Volumina der Gase, welche sich bei der Darstellung der Molekülverbindungen A und B mit den aliphatischen Grignardschen Verbindungen gebildet haben, sind aus den Tabellen 1 und 2 zu ersehen.

Tabelle 1
Bildung der Molekülverbindungen A

Nr.	Grignardsche Verbindung	Menge der Grignardschen Verbindung $\frac{1}{10}$ n ccm	Hälften der Gasvolumina, die in der Reaktion der Hydroxylgruppe entstehen können ccm (0°, 760 mm)	Entwickeltes Gas	
				Volumina ccm (0°, 760 mm)	% von den Hälften d. berechneten Gasvolumina
1	C_2H_5MgBr	115	129	18	14%
2	C_2H_5MgJ	112	123	—	—
3	n- C_3H_7MgCl	140	157	—	—
4	n- C_3H_7MgBr	120	135	—	—
5	n- C_3H_7MgJ	112	123	—	—
6	n- C_4H_9MgCl	120	135	—	—

Tabelle 2
Bildung der Molekülverbindungen B

1	CH_3MgJ	100	112	111	99
2	"	100	112	125	111
3	"	100	112	99	88
4	C_2H_5MgCl	120	135	116	86
5	C_2H_5MgBr	100	112	135	120
6	C_2H_5MgJ	140	157	126	80
7	"	140	157	157	100
8	n- C_3H_7MgCl	140	157	45	29
9	n- C_3H_7MgBr	150	168	103	61
10	n- C_3H_7MgJ	168	188	132	70

Die Tatsache, daß aus zwei Molekülen p-Oxyazobenzol und zwei Molekülen der Grignardschen Verbindung in der Reaktion der Hydroxylgruppe nur die Hälfte reagiert, und dabei sich die Molekülverbindung B bildet, ist mit der bimolekularen Formel der Grignardschen Verbindungen von P. Jolibois¹⁾ zu erklären. [Zur Zeit ist in der Formel von P. Jolibois eine Verbesserung bezüglich des Äthergehaltes erforderlich, und zwar derart, daß in dieser Formel statt zweier Moleküle jetzt vier Moleküle Äther sein müssen, denn nach Untersuchungen von W. Tschelinzeff²⁾, J. Meisenheimer und J. Casper³⁾, W. Schlenk jun.⁴⁾ und M. Gom-

¹⁾ P. Jolibois, Compt. rend. 155, 353 (1912); 183, 971 (1926).

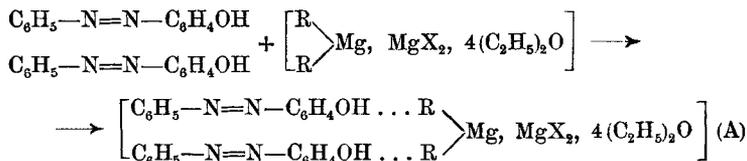
²⁾ W. Tschelinzeff, Ber. 38, 3664 (1905); 39, 773 (1906).

³⁾ J. Meisenheimer und J. Casper, Ber. 54, 1655, (1921).

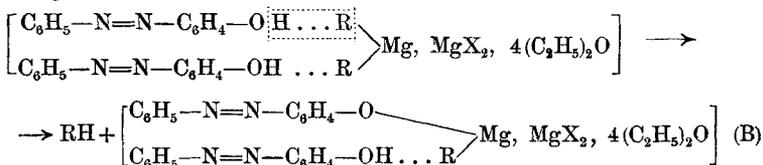
⁴⁾ W. Schlenk jun., Dissertation, S. 26 (1929).

berg und E. Bachmann¹⁾ enthalten Grignardsche Verbindungen auf ein Atom Magnesium zwei Moleküle Äther.]

Eine Grignardsche Verbindung in bimolekularer Form lagert zwei Moleküle p-Oxyazobenzol an, wobei die Molekülverbindung A entsteht:



Wird von der Molekülverbindung A ein Molekül Kohlenwasserstoff RH abgespalten, so entsteht die Molekülverbindung B:



Eigenschaften der Molekülverbindungen. Die Verbindungen A und B verlieren Äther beim Stehen in nicht verschlossenen Gefäßen, wobei die rotbraune Farbe der Verbindung A und die gelbe Farbe der Verbindung B in violettrote übergehen. Hinterher ziehen sie Luftfeuchtigkeit an, zersetzen sich und werden gelb von ausgeschiedenem p-Oxyazobenzol. Man kann vollständige und rasche Entätherung erzielen, wenn man die Molekülverbindungen im elektrischen Trockenschrank auf 60—80° erhitzt. Dabei werden die Substanzen rot, mit grünem Oberflächenglanz.

Diese Verbindungen haben keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich in Grenzen von etwa 10°.

Die gegenseitigen Verhältnisse der Verbindungen A und B. Die Analyse dieser Molekülverbindungen bringt manche Schwierigkeiten mit sich. Die Verbindungen werden feucht aus den ätherischen Lösungen erhalten, aber beim Trocknen verlieren sie auch den chemisch gebundenen Äther.

¹⁾ M. Gomberg und E. Bachmann, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2445 (1930).

Damit die Analysen richtig sind, ist es nötig, den gesamten Krystalläther fortzubringen. Wenn aber die Substanzen bis zum konstanten Gewicht auf 80° erhitzt werden, findet oft auch die Abspaltung des Kohlenwasserstoffes statt, und so erhält man ganz andere Verbindungen.

Manche Verbindungen A und B, welche aus einer und derselben Grignardschen Verbindung dargestellt sind, spalten beim Erhitzen beinahe den ganzen Kohlenwasserstoff ab und nähern sich der Verbindung folgender Zusammensetzung:



Solche Verbindungen sind z. B. mit Äthyl-magnesium-bromid erhalten.

Manche Molekülverbindungen B sind dagegen stabil und lassen sich durch Erhitzen bis zum konstanten Gewicht auf 80° entäthern. Eine solche Verbindung ist z. B. die mit n-Propyl-magnesium-bromid dargestellte. Es ist zuweilen wegen der geringen Beständigkeit der Molekülverbindungen nach den Analysenresultaten schwer zu entscheiden, ob Verbindung A oder Verbindung B vorgelegen hat, und man kann nur durch Messen des entwickelten Gasvolumens den richtigen Schluß ziehen.

II. Hydrierung des p-Oxyazobenzols mit den Grignardschen Verbindungen

Chemismus der Hydrierungsreaktion

In den bisherigen Untersuchungen ist die hydrierende Wirkung der Grignardschen Verbindungen nur bei zwei Azoverbindungen: Azobenzol und Azotoluol erforscht.

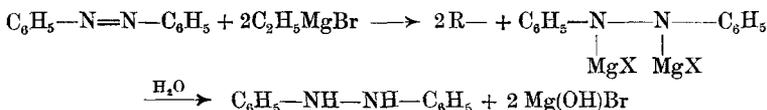
H. Franzen und W. Deibel¹⁾ fanden, daß Azobenzol durch Grignardsche Verbindungen zum Hydrazobenzol hydriert wird, was auch später H. Gilman und R. M. Pickens²⁾ bestätigten. Die neuesten Untersuchungen auf diesem Gebiete stammen von H. Rheinboldt und R. Kirberg³⁾. Letztere haben gasförmige Reaktionsprodukte analysiert und dabei gefunden, daß diese aus gesättigten und ungesättigten Kohlen-

¹⁾ H. Franzen u. W. Deibel, Ber. 38, 2716 (1905).

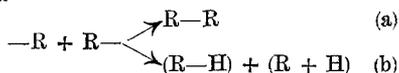
²⁾ H. Gilman u. R. M. Pickens, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2406 (1925).

³⁾ H. Rheinboldt u. R. Kirberg, dies. Journ. [2] 118, 1 (1928).

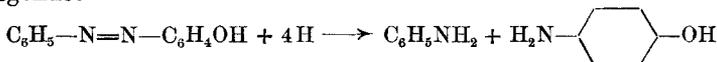
wasserstoffen zusammengesetzt sind. Die Autoren erklären den Verlauf dieser Reaktion folgendermaßen. Die Grignard-schen Verbindungen spalten sich in freie Alkylradikale und Magnesium-subhalogenidgruppen (MgX). Die letzteren lagern sich an die Doppelbindung der Azogruppe des Azobenzols an, wobei eine Verbindung, die bei der Hydrolyse Hydrazobenzol liefert, entsteht:



Die frei gewordenen Radikale sind imstande, auf zweierlei Arten weiter zu reagieren. Sie können entweder zu zwei zusammentreten und nach Schema a) einen gesättigten Kohlenwasserstoff liefern, oder sie sind imstande, sich nach Schema b) in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu disproportionieren.



Wenn p-Oxyazobenzol mit einem großen Überschuß der Grignardschen Verbindung in Reaktion gebracht wird, so setzt sich nach der Bildung der Molekülverbindungen A und B diese Reaktion mit der Hydroxyl- und Azogruppe des p-Oxyazobenzols fort. Die Reaktion wird von lebhafter Gasentwicklung begleitet, wenn die Grignardschen Verbindungen Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylradikale enthalten. Die Gase bestehen aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das Reaktionsgemisch wird durch Erwärmen entfärbt, und nach der Zersetzung mit Wasser sind in ätherischer Lösung Anilin und p-Aminophenol nachweisbar. Die summarische Reaktion ist folgende:



Der Chemismus der Reaktion ist auf Grund der quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte aufzuklären.

Der erste Vorgang zwischen p-Oxyazobenzol und Grignard-reagens ist die Reaktion der Hydroxylgruppe. Mit einem Überschuß des Grignardreagens verläuft diese Reaktion quantitativ,

zwei Mole Äthylen). Wenn dagegen die Hydrierung nach Schema II verläuft, bilden sich aus einem Mol p-Oxyazobenzol zwei Mole ungesättigten und zwei Mole gesättigten Kohlenwasserstoffes. Laut Schema III ist nur die Bildung des gesättigten Kohlenwasserstoffes zu erwarten.

Bei der Reaktion der Hydroxylgruppe des p-Oxyazobenzols mit dem Grignardreagens entsteht ein Mol gesättigten Kohlenwasserstoffes. Wenn diese Gasmenge zu derjenigen Gasmenge, die in der Hydrierungsreaktion entsteht, addiert wird, und an Stelle von Molen Molvolumina gesetzt werden, so entstehen im ganzen aus einem Mol p-Oxyazobenzol folgende Molvolumina der Kohlenwasserstoffe:

Laut Schema I:	1 Molvolumen gesätt.	+ 2 Molvolumina	} ungesättigten Kohlen- wasserstoffes
„ „	II: 3 Molvolumina	„ + 2 „	
„ „	III: 3	„ + 0 „	

Bei den Untersuchungen der Gase, die bei der Einwirkung eines größeren Überschusses des Grignardreagens auf p-Oxyazobenzol entstanden und im Gasometer gesammelt sind, erwies es sich, daß in der Tat in den Gasen eine gewisse Menge des ungesättigten Kohlenwasserstoffes vorhanden ist, aber die Menge des letzteren übersteigt nicht 30 Vol.-%.

Da nach Schema I ungesättigte Kohlenwasserstoffe in einer Menge von zwei Drittel vom Gesamtvolumen sich bilden sollten, und nach Schema III sie gar nicht zu erwarten sind, so fallen diese beiden Schemata fort. Es bleibt nur übrig sich dem Schema II, das in den Reaktionsgasen 40 Vol.-% ungesättigter und 60 Vol.-% gesättigter Kohlenwasserstoffe fordert, zuzuwenden. Doch ist in den Reaktionsgasen der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen kleiner als 40 Vol.-%, und zwar 14,4 bis 30,2 Vol.-%. Das läßt sich folgendermaßen erklären. Die Reaktion zwischen der Hydroxylgruppe des p-Oxyazobenzols und dem Grignardreagens verläuft quantitativ, dagegen die Hydrierungsreaktion nur zum Teil. Weil ungesättigte Kohlenwasserstoffe nur bei der letzteren Reaktion entstehen, so enthält das aufgefangene Gas viel weniger ungesättigte Kohlenwasserstoffe, als es theoretisch nötig ist. Man kann nach der Menge des p-Oxyazobenzols, die in die Reaktion gebracht wird, das Volumen des Gases, das in der Reaktion der Hydroxylgruppe entsteht, berechnen. Wenn man vom Gesamtvolumen

das Volumen, das in der letzteren Reaktion entsteht, subtrahiert, so erhält man das Volumen des Gases, das sich in der Hydrierungsreaktion bildet. Wenn nun die Menge des ungesättigten Kohlenwasserstoffes auf das Volumen, das in der Hydrierungsreaktion entstanden ist, bezieht, so erhält man die prozentuelle Menge des ungesättigten Kohlenwasserstoffes im Hydrierungsgas, und diese ist zahlenmäßig größer als dieselbe im Gesamtgas. Laut Schema II müssen in der Hydrierungsreaktion 50 Vol.-% gesättigte und 50 Vol.-% ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, und in der Tat steht die Menge des letzteren im Hydrierungsgas den 50 Vol.-% nahe. Das spricht zugunsten von Schema II.

Die Menge des ungesättigten Kohlenwasserstoffes im Hydrierungsgas ist nur in zwei Ausnahmefällen (in Reaktionen mit C_2H_5MgBr und C_2H_5MgJ) viel kleiner als 50 Vol.-%. In den anderen Fällen ist die Differenz geringer.

Diese Ausnahmen sind dadurch zu erklären, daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff wohl entstanden, aber in einer Nebenreaktion verschwunden ist.

Es ist möglich, das wirkliche Volumen des Hydrierungsgases, zu welchem auch das fehlende Volumen des ungesättigten Kohlenwasserstoffes gezählt ist, arithmetisch zu berechnen. Zuerst wird das in der Reaktion der Hydroxylgruppe entstandene Volumen zum Volumen des ungesättigten Kohlenwasserstoffes addiert, dann die gefundene Zahl vom Gesamtvolumen des Gases subtrahiert. Die gefundene Zahl stellt das Volumen des gesättigten, in der Hydrierungsreaktion entstandenen Kohlenwasserstoffes dar. Wenn dieses letztgenannte Gasvolumen verdoppelt wird, so wird das wirkliche, berechnete Volumen des Hydrierungsgases erhalten. Ein solches Volumen würde das in der Hydrierungsreaktion entstandene Gas einnehmen, wenn es nicht ein gewisses Volumen des ungesättigten Kohlenwasserstoffes verloren hätte (in der Tab. 6, Spalte 14 sind die wirklichen, berechneten Volumina der Hydrierungsgase ausgeführt).

Das wirkliche, berechnete Volumen des Hydrierungsgases muß mit der gefundenen Anilinmenge prozentuell gleich sein (Tab. 6, Spalte 15 und 16). Die Übereinstimmung der Resultate würde zeigen, daß die Hydrierungsreaktion wirklich laut Schema II stattgefunden hat, und daß die ausgeführten Berechnungen richtig sind.

Besprechung der Ergebnisse. p-Oxyazobenzol wurde mit folgenden Grignardschen Verbindungen hydriert: CH_3MgJ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgJ}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$.

Verschiedene Grignardsche Verbindungen haben bei gleichen Konzentrationen, gleichen molaren Verhältnissen und beim Siedepunkt von Äther verschiedene Hydrierungsfähigkeit. Als Maß für die Hydrierungsfähigkeit ist selbstverständlich das Verhältnis von den in der Hydrierungsreaktion entstandenen Mengen von Gas, Anilin und p-Aminophenol zu theoretisch berechneten Mengen dieser Stoffe angenommen.

Wenn man die Hydrierungsfähigkeit verschiedener Grignardscher Verbindungen mit gleichem Halogen und verschiedenen Alkylen miteinander vergleicht, so ist ersichtlich, daß hier eine strenge Gesetzlichkeit fehlt.

Wenn man dagegen die Hydrierungsfähigkeit verschiedener Grignardschen Verbindungen mit gleichem Alkyl und verschiedenen Halogenen miteinander vergleicht, so ist die Abhängigkeit der Hydrierungsfähigkeit vom anwesenden Halogen sichtbar. Die Hydrierungsfähigkeit der Äthyl-magnesium-halogenide (Tab. 3) nimmt vom Chlorid zum Bromid zu; die Hydrierungsfähigkeit vom Jodid gleicht aber derselben des Bromids: $\text{Cl} < \text{Br} = \text{J}$. Dagegen kommt bei n-Propyl- und n-Butyl-magnesium-halogeniden (Tab. 4 und 5) ganz bestimmt zum Vorschein, daß die Hydrierungsfähigkeit vom Chlor zum Jod abnimmt: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$.

Tabelle 3

Hydrierungsfähigkeit der Äthyl-magnesium-halogenide

Grignardsche Verbindung	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwick. berechn. Gasvolumen zum theor., in %	% von Anilin
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$	31,06	33,67
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	47,53	45,96
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$	49,02	44,18

Tabelle 4

Hydrierungsfähigkeit der n-Propyl-magnesium-halogenide

$\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$	59,00	55,03
$\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	37,66	35,67
$\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$	16,39	13,40

Tabelle 5
Hydrierungsfähigkeit der n-Butyl-magnesium-halogenide

Grignardsche Verbindung	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwick. berechn. Gasvolumen zum theor. in %	% von Anilin
C_4H_9MgCl	34,02	57,00
C_4H_9MgBr	27,08	35,67
C_4H_9MgJ	18,80	18,58

Die in der Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und Alkylmagnesium-halogeniden gewonnenen Ergebnisse sind in Tab. 6 dargestellt (S. 14/15).

Bemerkungen zur Tab. 6. Am Anfang der Spalten 9—14 befinden sich einfache Formeln, nach welchen das Berechnen der in den entsprechenden Spalten angegebenen Zahlen ausgeführt wurde. Die Zahlen, die sich in den eckigen Klammern befinden, weisen auf diejenigen Spalten hin, aus welchen die entsprechenden Zahlen genommen und in die Formeln gesetzt worden sind.

In Spalte 9 sind die berechneten Gasvolumina, die in der Reaktion der Hydroxylgruppe entstehen, angeführt. Aus 1 g p-Oxyazobenzol bilden sich in dieser Reaktion theoretisch 113 ccm (0°, 760 mm) Gas. In Spalte 12 befinden sich die Gasmengen, die in der Hydrierungsreaktion nach Schema III entstehen können. Aus 1 g p-Oxyazobenzol bilden sich in dieser Reaktion theoretisch 452 ccm (0°, 760 mm) Gas.

Wie aus Tab. 6 ersichtlich ist, verläuft die Hydrierungsreaktion niemals quantitativ, sondern in Grenzen von 13,40 bis 57,00%, wenn man nach der Anilinemenge urteilt, und in Grenzen von 14,78—49,95%, wenn man nach den wirklichen berechneten Volumina der Hydrierungsgase urteilt.

Methylmagnesiumjodid, das erste Glied der Reihe der Alkylmagnesiumhalogenide, reagiert mit p-Oxyazobenzol in anderer Weise als die nächsten Glieder der Reihe, und zwar nach Schema III, denn in der Reaktion bildet sich Äthan. Die hydrierende Wirkung von Methylmagnesiumjodid ist ganz schwach, die Reaktion geht langsam vor sich und gibt eine kleine Ausbeute an Reaktionsprodukten.

Tabelle
Hydrierung von p-Oxyazobenzol mit

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Grignardsche Verbindung	Menge d. Grignardschen Verbindung ($\frac{1}{10}$ -n ccm)	Menge des p-Oxyazobenzols in g	Molverhältnis von p-Oxyazobenzol zu Grignardscher Verbindung	Gesamtolumen des aufgefäng. Gases (0°, 760 mm) in ccm	Ungesättigtes Gas		In der Reaktion der Hydroxy-grupp. entwickeltes Gasvolum. (0°, 760 mm) in ccm
						Vol.-%	Gesammte (0°, 760 mm) in ccm	
								113 ccm × [4]
1	CH ₃ MgJ	2200	5	1:8	863	—	—	565
2	C ₂ H ₅ MgCl	1262	5	1:5	1232	25,6	316	565
3	C ₂ H ₅ MgCl	1212	4	1:6	1154	27,2	314	452
4	C ₂ H ₅ MgBr	1262	5	1:5	1395	21,0	293	565
5	C ₂ H ₅ MgBr	2800	8	1:7	2065	29,0	598	904
6	C ₂ H ₅ MgJ	1262	5	1:5	1308	14,4	188	565
7	C ₂ H ₅ MgJ	1767	5	1:7	1449	22,2	322	565
8	n-C ₃ H ₇ MgCl	1363	4,5	1:6	1524	27,2	414	508
9	n-C ₃ H ₇ MgBr	1001	3,3	1:6	910	28,1	256	373
10	n-C ₃ H ₇ MgJ	1121	3,7	1:6	665	16,6	110	418
11	n-C ₄ H ₉ MgCl	1212	4	1:6	1067	30,2	322	452
12	n-C ₄ H ₉ MgBr	1515	5	1:6	1177	29,4	346	565
13	n-C ₄ H ₉ MgJ	1212	4	1:6	782	20,5	160	452

Die anderen Grignardschen Verbindungen, welche Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylradikale enthalten, reagieren nach Schema II. Dafür spricht die Tatsache, daß die wirklichen, berechneten Volumina der Hydrierungsgase und die gefundenen Anilinemengen prozentuell einander nahe stehen, oder ganz übereinstimmen (vgl. Tab. 3, 4 und 5, sowie Spalten 15 und 16 in Tab. 6).

Phenyl-magnesium-bromid reagiert gleich dem Methylmagnesium-jodid nach Schema III, denn aus dem Reaktionsgemisch kann man Diphenyl isolieren. Die Reaktion zwischen Phenyl-magnesium-bromid und p-Oxyazobenzol verläuft träge und erreicht nur 45% vom theoretischen Wert.

Die Einwirkung von Grignardschen Verbindungen auf p-Oxyazobenzol unterscheidet sich also von der gleichen Reaktion des Azobenzols im folgenden: 1. in der ersteren Reaktion entstehen zwei Zwischenprodukte - Molekülverbindungen A und B,

6

Grignardschen Verbindungen

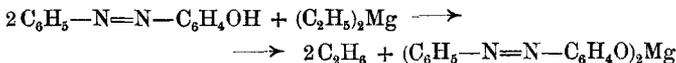
10	11	12	13	14	15	16
Volumen der in der Hydrierungsreaktion entwickelten unges. + gesättigt. Kohlenwasserstoffe in ccm	% von ungesättigt. Kohlenwasserstoff. im Hydrierungsgas	Theoretische Menge des Hydrierungsgases in ccm	Verhältnis vom in der Hydrierungsreaktion entwickelt. Gasvolumen zum theoretischen in %	Verdopp. Volum. der in der Hydrierungsreaktion entwickelten gesättigten Kohlenwasserstoffe in ccm	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwickelt. berechn. Gasvolum. zum theoret. in %	% von Anilin
[6] - [9]	$\frac{[8] \times 100}{[10]}$	452 ccm × [4]	$\frac{[10] \times 100}{[12]}$	[6 - (9 + 8)] × 2		
—	—	—	—	—	—	7,13
667	47,39	2260	29,51	702	31,06	33,67
702	44,73	1808	38,83	776	42,92	—
880	35,30	2260	36,73	1074	47,53	45,96
1161	51,50	3616	32,11	—	—	—
743	25,37	2260	32,88	1108	49,02	44,18
884	36,42	2260	39,12	1124	49,73	—
1016	40,76	2034	49,95	1200	59,00	55,03
537	47,66	1492	35,99	562	37,66	38,12
247	44,69	1672	14,78	274	16,39	13,40
615	52,36	1808	34,02	—	—	57,00
612	56,53	2260	27,08	—	—	35,67
330	48,47	1808	18,25	340	18,80	18,58

2. die Hydrierungsreaktion bleibt nicht bei Hydrazoverbindungen stehen, sondern geht weiter, unter Bildung von Anilin und p-Aminophenol.

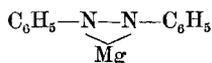
III. Die Hydrierung von p-Oxyazobenzol mit Magnesiumdialkylen

Die Reaktion zwischen p-Oxyazobenzol und einem Überschuß von Magnesiumdialkylen verläuft in ätherischer Lösung ziemlich langsam. Die Reaktion der Hydroxylgruppe findet sogar nur beim Erwärmen statt. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Magnesiumdialkyle mit p-Oxyazobenzol in derselben Weise wie Grignardsche Verbindungen, unter Bildung von Anilin, p-Aminophenol, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, reagieren. Man darf daher annehmen, daß der Chemismus dieser Reaktion gleich demselben der Grignardschen Verbindungen ist. Die erste Stufe dieser Umsetzung

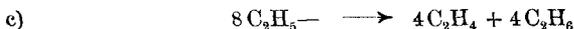
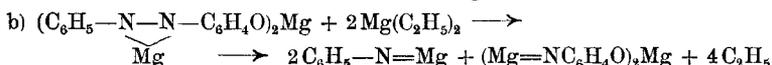
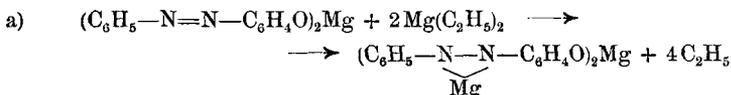
ist die Reaktion der Hydroxylgruppe, die unter Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen verläuft:



Dann verläuft die Hydrierungsreaktion des p-Oxyazobenzols, in welcher die Azogruppe durch die Anlagerung des Magnesiumatoms an die Stickstoffatome zerstört wird. Daß das Magnesiumatom mit zwei Stickstoffatomen in Verbindung treten kann, haben E. Bergmann und W. Schuchardt¹⁾ bewiesen. Sie haben durch Einwirkung von Magnesiumamalgam auf Azobenzol ein Derivat folgender Zusammensetzung erhalten:



Es ist denkbar, daß eine ähnliche Verbindung auch bei der Einwirkung von Magnesiumdialkylen auf p-Oxyazobenzol entsteht. Durch vollständige Beanspruchung der Valenzen vom Magnesiumatom durch zwei Valenzen des Stickstoffatoms wird die Bindung zwischen letzteren zerstört. Die von Magnesiumatomen frei gewordenen Alkylradikale disproportionieren sich in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.



Beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser entstehen Anilin und p-Aminophenol:



Aus den Reaktionsgleichungen ist ersichtlich, daß aus einem Mol p-Oxyazobenzol in der Reaktion mit Magnesiumdialkylen im ganzen fünf Molvolumina von Gas entstehen, und zwar drei Molvolumina (60 Vol.-%) gesättigten und zwei Molvolumina (40 Vol.-%) ungesättigten Kohlenwasserstoffes.

¹⁾ Ann. Chem. 487, 228 (1931).

Die Gasanalyse hat gezeigt, daß in der Tat diese Reaktion laut dem oben aufgestellten Schema verlaufen ist. Aber nur die Reaktion der Hydroxylgruppe ist dabei quantitativ verlaufen, die Hydrierungsreaktion dagegen nur zum Teil, denn im Gesamtgas ist der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen kleiner als 40 Vol.-%. Auch das Hydrierungsgas enthält ungesättigte Kohlenwasserstoffe weniger als 50 Vol.-%, und zwar 30—40 Vol.-%. Augenscheinlich ist ein Teil dieser Kohlenwasserstoffe in einer Nebenreaktion verschwunden. Das wird dadurch bestätigt, daß das wirkliche, berechnete Volumen und die gefundene Anilinmenge prozentuell gleich sind.

Besprechung der Ergebnisse. Die Hydrierungsversuche von p-Oxyazobenzol wurden mit Diäthyl-, Di-n-propyl- und Di-n-Butyl-magnesium ausgeführt. Diese drei Verbindungen reagieren ungefähr mit gleicher Geschwindigkeit und geben ungefähr die gleiche Menge an Reaktionsprodukten. Nach der Menge der Reaktionsprodukte kann man Magnesium-dialkyle und das gleiche Alkylradikal enthaltende Alkyl-magnesiumbromide nebeneinander stellen.

Die Übereinstimmung zwischen den wirklichen, berechneten Gasmengen und gefundenen Anilinmengen ist gut, wie das aus der Tab. 7 sichtbar ist.

Tabelle 7
Hydrierungsfähigkeit der Magnesium-dialkyle

Magnesium-dialkyl	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwickelten berechneten Gasvolumen zum theoretischen in %	% von Anilin
Mg(C ₂ H ₅) ₂	43,32	43,60
Mg(C ₃ H ₇) ₂	46,38	41,89
Mg(C ₄ H ₉) ₂	35,70	36,08

Beschreibung der Versuche.

I. Die Molekülverbindungen von p-Oxyazobenzol mit Grignardschen Verbindungen

Die Darstellung der Molekülverbindungen wurde in einem besonderen Apparat, mit dessen Hilfe es möglich war, die Entwicklung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen nachzuweisen und das Volumen des Gases zu messen, ausgeführt.

Tabelle
Hydrierung von p-Oxyazobenzol

1	2	3	4	5	6	7		8	9
						Nr.	Magnesium-dialkyl		
Vol.-%	Gesamtmenge (0°, 760 mm) ¹⁾ ccm	In der Reaktion der Hydroxylgrupp. entwickeltes Gasvolum. (0°, 760 mm) in ccm							
									113 ccm × [4]
1	(C ₂ H ₅) ₂ Mg	909	3	1:6	810	22,0	178	339	
2	(C ₂ H ₅) ₂ Mg	697	3	1:4,6	725	18,0	130	339	
3	(n-C ₃ H ₇) ₂ Mg	1060	3,5	1:6	922	17,2	159	396	
4	(n-C ₄ H ₉) ₂ Mg	848	2,8	1:6	697	22,2	155	316	

Ein Rundkolben von 250 ccm Inhalt wird mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem Tropftrichter und einem Rückflußkühler verbunden. Das obere Ende des Kühlers wird mit einem graduierten Gasmesser verbunden. In den Kolben wird eine ätherische Lösung von p-Oxyazobenzol gegeben; wenn es nötig ist, wird der Kolben in Wasser bei Zimmertemperatur eingetaucht. Man läßt den Druck im Apparat mit dem Atmosphärendruck durch den Hahn des Tropftrichters ausgleichen. Dann wird in den Tropftrichter die nötige Menge Grignardreagens gegeben, und der Trichter mit einem durchbohrten Korken, der mit Hilfe eines Glasröhrchens und eines Gummischlauches mit einem Wasserstoff-Kipp verbunden ist, verschlossen. Der Wasserstoff hat die Aufgaben: das Grignardreagens vor Oxydation zu schützen und es in den Kolben hineinzudrücken.

1. Benzol-azo-phenol, Methyl-magnesium-jodid,
Jodmagnesium-benzol-azo-phenolat, Äther¹⁾
(B, R=CH₃, X=J)

3 g p-Oxyazobenzol werden in 50 ccm Äther gelöst. Dazu läßt man 50 ccm CH₃MgJ-Lösung (= 100 ccm $\frac{1}{10}$ n) schnell

¹⁾ Um die Zusammensetzung der Molekülverbindungen B benennen zu können, ist an Stelle der Benennung „p-Oxyazobenzol“ eine ältere Benennung „Benzol-azophenol“ gebraucht.

8

mit Magnesium-dialkylen

10	11	12	13	14	15	16
Volumen der in der Hydrierungsreaktion entwickelten unges. + gesättigt. Kohlenwasserstoffe in ccm	% von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Hydrierungsgas	Theoretische Menge des Hydrierungsgases in ccm	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwickelten Gasvolumen zum theoretischen in %	Verdopp. Volum. der in der Hydrierungsreaktion entwickelten gesättigten Kohlenwasserstoffe in ccm	Verhältnis von dem in der Hydrierungsreaktion entwickelten berechn. Gasvolum. zum theoret. in %	% von Anilin
[6] - [9]	$\frac{[8] \times 100}{[10]}$	452 ccm × [4]	$\frac{[10] \times 100}{[12]}$	$[6 - (9 + 8)] \times 2$		
471	37,79	1356	34,73	586	43,22	43,60
386	33,67	1356	28,47	512	37,77	35,50
526	30,23	1582	33,24	734	46,38	41,86
381	40,68	1266	30,09	452	65,70	36,08

zuffießen. Es fällt eine gelbbraune, krystallinische Molekülverbindung aus und es entwickelt sich 125 ccm (0°, 760 mm) CH₄ (111% von 112 ccm theoretisch). Der Niederschlag wird sorgfältig abgesaugt und sofort analysiert.

1,1000, 0,5634, 2,0310 g Subst.: 0,0846 g MgO, 0,2600 g AgJ, 0,5914 g Äther.

C₄₁H₆₂O₆N₄Mg₂J₂ (1009,01) Ber. Mg 4,82 J 25,17 Äther 29,38
Gef. „ 4,63 „ 24,95 „ 29,53

Analyse der ätherfreien Substanz: 0,9156, 0,9980 g Subst.: 0,0970 g MgO, 0,6130 g AgJ.

C₂₅H₂₂O₂N₄Mg₂J₂ (712,75) Ber. Mg 6,82 J 35,61
Gef. „ 6,39 „ 33,21

2. p-Oxy-azo-benzol, Äthyl-magnesium-bromid, Äther (A, R=C₂H₅, X=Br)

4 g p-Oxyazobenzol wurden in 120 ccm Äther gelöst. Zu dieser Lösung werden 50 ccm C₂H₅MgBr-Lösung (= 100 ccm $\frac{1}{10}$ n) langsam und unter Umschütteln zugetropft. Wenn das ganze Grignardreagens zugegeben ist, dann krystallisiert langsam ein rotbrauner Niederschlag aus. In zwei parallelen Versuchen haben sich 10 bzw. 20 ccm (8°/0 bzw. 18°/0 von 112 ccm theoretisch) Gas entwickelt.

1,9600, 1,2390, 2,2692 g Subst.: 0,1482 g MgO, 0,4726 g AgBr, 0,6868 g Äther.

$C_{22}H_{35}O_3N_2MgJ$ (479,54)	Ber. Mg 5,07	Br 16,66	Äther 30,89
	Gef. „ 4,48	„ 16,24	„ 30,27

Diese Molekülverbindung verliert Äther, sowie Äthan, in der Reaktion der Hydroxylgruppe, beim Erhitzen im elektrischen Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht. Es entsteht die Verbindung $C_6H_5-N=N-C_6H_4OMgBr$, wie dies durch folgende Analyse bewiesen wird.

0,7256, 1,8272 g Subst.: 0,4326 g AgBr, 0,2440 g MgO.

$C_{12}H_9ON_2MgBr$ (301,33)	Ber. Br 26,51	Mg 8,07
	Gef. „ 25,14	„ 8,05

3. Benzol-azo-phenol, Äthyl-magnesium-bromid, Brom-magnesium-benzolazophenolat, Äther

(B, R= C_2H_5 , X=Br)

Dargestellt aus einer Lösung von 2 g p-Oxyazobenzol in 50 ccm Äther und 50 ccm C_2H_5MgBr -Lösung (= 100 ccm $\frac{1}{10}$ n). Es entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag und es entwickeln sich 135 ccm (0°, 760 mm) Äthan (119,8% von 113 ccm theoretisch).

0,6170, 1,2970 g Subst.: 0,1394 g MgO, 0,5426 g AgBr.

$C_{12}H_9O_2N_2Mg_2Br_2$ (929,02)	Ber. Mg 5,24	Br 17,21
	Gef. „ 5,20	„ 17,80

4. p-Oxy-azo-benzol, Äthyl-magnesium-jodid, Äther

(A, R= C_2H_5 , X=J)

Dargestellt aus einer Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 50 ccm Äther und 70 ccm einer Lösung von C_2H_5MgJ (= 100 ccm $\frac{1}{10}$ n). Rote, krystallinische Substanz.

2,8300, 1,6890 g Subst.: 0,1954 g MgO, 0,6856 g AgJ.

$C_{22}H_{35}O_3N_2MgJ$ (526,53)	Ber. Mg 4,62	J 24,11
	Gef. „ 4,16	„ 21,94

5. Benzol-azo-phenol, Äthyl-magnesium-jodid, Jod-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther

(B, R= C_2H_5 , X=J)

Man versetzt schnell eine Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 50 ccm Äther mit 40 ccm C_2H_5MgJ -Lösung (= 140 ccm $\frac{1}{10}$ n).

Es bildet sich ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag und es entwickeln sich 157,6 ccm (0°, 760 mm) Äthan (100,4% von 156,9 ccm theoretisch). Die Molekülverbindung wird durch Erhitzen bei 80° bis zum konstanten Gewicht entäthert.

7,7816 g Subst.: 2,4280 g Äther.

$C_{42}H_{64}O_6N_4Mg_2J_2$ (1023,02) Ber. Äther 28,97 Gef. Äther 31,20

Analyse der ätherfreien Substanz: 1,2346, 0,1650 g Subst.:
0,1384 g MgO, 0,1042 g AgJ.

$C_{26}H_{24}O_2N_4Mg_2J_2$ (726,72) Ber. Mg 6,69 J 34,93
Gef. „ 6,76 „ 34,13

6. Benzol-azo-phenol, Propyl-magnesium-chlorid, Chlor-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther

(B, R=n-C₃H₇, X=Cl)

Eine Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 80 ccm Äther wird schnell mit 50 ccm n-C₃H₇MgCl-Lösung (= 140 ccm $\frac{1}{10}$ n) versetzt. Es entwickeln sich nur 45 ccm (0°, 760 mm) Äthan (28,75% von 156,9 ccm theoretisch) und es fällt ein dunkelroter, weicher Niederschlag aus, der nach 6 Stunden zu einer gelben Substanz krystallisiert. Die kleine Menge von Äthan, die bei diesem Versuch beobachtet wurde, weist darauf, daß zum größten Teil die Molekülverbindung A entstanden ist. Aber die Analyse zeigt, daß beim Stehen die Abspaltung des Kohlenwasserstoffes fortgeschritten ist, unter Bildung der Molekülverbindung B.

1,6860, 1,0590 g Subst.: 0,1700 g MgO, 0,3384 g AgCl.

$C_{43}H_{66}O_6N_4Mg_2Cl_2$ (854,14) Ber. Mg 5,69 Cl 8,29
Gef. „ 6,08 „ 7,90

7. p-Oxy-azo-benzol, Propyl-magnesium-bromid, Äther

(A, R=n-C₃H₇, X=Br)

Dargestellt aus einer Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 110 ccm Äther und 50 ccm n-C₃H₇MgBr-Lösung (= 120 ccm $\frac{1}{10}$ n). Rotbraune, krystallinische Substanz. Diese wird durch Erhitzen bei 70° bis zum konstanten Gewicht entäthert.

4,4656 g Subst.: 1,5352 g Äther + Propan.

$C_{23}H_{37}O_2N_2MgBr$ (493,55) Ber. Äther + $\frac{1}{2}$ (C₃H₈) 33,88
Gef. „ + „ 34,39

Analyse der ätherfreien Substanz: 0,9866, 0,4794 g Subst.: 0,1240 g MgO, 0,2740 g AgBr.

$C_{27}H_{26}O_2N_4Mg_2Br_2$ (647,72)	Ber. Mg 7,52	Br 24,72
	Gef. „ 7,58	„ 24,32

8. Benzol-azo-phenol, Propyl-magnesium-bromid,
Brom-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther
(B, R=n-C₃H₇, X=Br)

Eine Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 60 ccm Äther wird schnell mit 50 ccm n-C₃H₇MgBr-Lösung (= 220 ccm $\frac{1}{10}$ n) versetzt. Es fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, und es entwickeln sich 135,5 ccm (0°, 760 mm) Propan (54,80% von 246 ccm theoretisch).

3,9836 g Subst.: 3,1550 g Äther.

$C_{43}H_{66}O_6N_4Mg_2Br_2$ (943,04)	Ber. Äther 31,42	Gef. Äther 32,03
---------------------------------------	------------------	------------------

Analyse der ätherfreien Substanz: 1,5848, 0,8170 g Subst.: 0,2010 g MgO, 0,4762 g AgBr.

$C_{27}H_{26}O_2N_4Mg_2Br_2$ (647,72)	Ber. Mg 7,52	Br 24,72
	Gef. „ 7,58	„ 24,80

9. p-Oxy-azo-benzol, Propyl-magnesium-jodid, Äther
(A, R=n-C₃H₇, X=J)

Dargestellt aus 4 g p-Oxyazobenzol in 120 ccm Äther und 70 ccm n-C₃H₇MgJ-Lösung (= 112 ccm $\frac{1}{10}$ n). Rote, krystallinische Molekülverbindung.

3,0700, 0,6782, 6,3356 g Subst.: 0,2254 g MgO, 0,2960 g AgJ, 1,5920 g Äther.

$C_{23}H_{37}O_3N_2MgJ$ (540,56)	Ber. Mg 4,50	J 23,48	Äther 27,42
	Gef. „ 4,75	„ 23,59	„ 25,13

10. Benzol-azo-phenol, Propyl-magnesium-jodid,
Jod-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther
(B, R=n-C₃H₇, X=J)

Beim raschen Zuließen von 55 ccm n-C₃H₇MgJ-Lösung (= 168 ccm $\frac{1}{10}$ n) zu einer Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 50 ccm Äther entwickeln sich 132 ccm (0°, 760 mm) Propan (70% von 188 ccm theoretisch) und fällt ein orangegelber Niederschlag aus.

8,0204 g Subst.: 2,4896 g Äther.

$C_{43}H_{66}O_6N_4Mg_2J_2$ (1037,06)	Ber. Äther 28,58	Gef. Äther 31,05
---------------------------------------	------------------	------------------

Analyse der ätherfreien Substanz: 1,0570, 0,1624 g Subst.: 0,1160 g MgO, 0,0984 g AgJ.

$C_{27}H_{26}O_2N_4Mg_2J_2$ (740,74)	Ber. Mg 6,57	J 34,28
	Gef. „ 6,62	„ 32,75

11. Benzol-azo-phenol, Benzyl-magnesium-chlorid,
Chlor-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther
(B, R=C₆H₅CH₂, X=Cl)

Eine Lösung von 4 g p-Oxyazobenzol in 120 ccm Äther wird mit 50 ccm C₆H₅CH₂MgCl-Lösung (= 103 ccm ¹/₁₀ n) langsam versetzt. Jeder Tropfen der Grignardschen Lösung erzeugt einen gelben Niederschlag, der aber bald verschwindet. Eine Weile später entsteht eine weiche, dunkelrote Fällung, die beim Stehen im Verlauf von 24 Stunden zu einer gelben Substanz kristallisiert.

0,8856, 0,7465, 1,5420 g Subst.: 0,0800 g MgO, 0,2360 g AgCl, 0,3996 g Äther.

$C_{47}H_{66}O_6N_4Mg_2Cl_2$ (902,12)	Ber. Mg 5,39	Cl 7,86	Äther 32,85
	Gef. „ 5,45	„ 7,77	„ 32,62

12. p-Oxy-azo-benzol,
Phenyl-magnesium-bromid, Äther

(A, R=C₆H₅, X=Br)

Aus 4 g p-Oxyazobenzol in 120 ccm Äther und 60 ccm C₆H₅MgBr-Lösung (= 100 ccm ¹/₁₀ n). Rotbraune, kristallinische Fällung.

1,2200, 2,0300 g Subst.: 0,3822 g AgBr, 0,1706 g MgO.

$C_{26}H_{25}O_3N_2MgBr$ (527,54)	Ber. Br 15,15	Mg 4,61
	Gef. „ 13,13	„ 5,07

Es ist schwer durch Entätherung dieser Molekülverbindung eine Verbindung mit bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, augenscheinlich darum, daß beim Erhitzen nicht nur Äther, sondern auch Benzol in der Reaktion der Hydroxylgruppe abgespalten wird.

13. Benzol-azo-phenol, Phenyl-magnesium-bromid,
Brom-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther

(B, R=C₆H₅, X=Br)

Dargestellt aus 3 g p-Oxyazobenzol in 75 ccm Äther und 60 ccm C₆H₅MgBr-Lösung (= 130 ccm ¹/₁₀ n). Gelbe, kristalli-

nische Molekülverbindung, die sich durch Erhitzen auf 50° bis zum konstanten Gewicht entäthern läßt.

5,7952 g Subst.: 1,7410 g Äther.

$C_{46}H_{34}O_6N_4Mg_2Br_2$ (976,03) Ber. Äther 30,36 Gef. Äther 30,03

Analyse der ätherfreien Substanz: 0,4564, 0,9194 g Subst.: 0,2468 g AgBr, 0,1088 g MgO.

$C_{30}H_{24}O_2N_4Mg_2Br_2$ (680,83) Ber. Br 23,48 Mg 7,15
Gef. „ 23,00 „ 7,14

Diese Molekülverbindung B verliert beim stärkeren Erhitzen nicht nur Äther, sondern auch das zweite Molekül Benzol, wobei die Verbindung $C_6H_5N=N-C_6H_4OMgBr$ entsteht. Z. B. eine Probe 45 Min. bei 100° erhitzt, zeigt folgende Analysenresultate.

$C_6H_5N_2C_6H_4OMgBr$ (301,39) Ber. Mg 8,07 Gef. Mg 7,91

14. Benzol-azo-phenol, α -Naphthyl-magnesium-bromid,
Brom-magnesium-benzol-azo-phenolat, Äther
(B, R= α -C₁₀H₇, X=Br)

Man versetzt langsam eine Lösung von 2 g p-Oxyazobenzol in 50 ccm Äther mit 100 ccm der α -C₁₀H₇MgBr-Lösung (= 100 ccm $\frac{1}{10}$ n). Es entsteht zuerst ein wenig roter Niederschlag, der aber bald verschwindet. Die Lösung bleibt lange Zeit klar, und nur beim Reiben des Inneren des Gefäßes unter der Flüssigkeit mit einem Glasstäbchen erfolgt die Abscheidung einer gelben, krystallinischen Molekülverbindung. Die Substanz läßt sich bei 50° entäthern.

3,2540 g Subst.: 0,9438 g Äther.

$C_{50}H_{66}O_6N_4Mg_2Br_2$ (1027,05) Ber. Äther 28,50 Gef. Äther 29,00

Analyse der ätherfreien Substanz: Krystalle mit grünem Oberflächenglanz; die zerriebene Substanz ist rot.

0,4574, 0,6142 g Subst.: 0,2340 g AgBr, 0,0686 g MgO.

$C_{34}H_{26}O_2N_4Mg_2Br_2$ (730,73) Ber. Br 21,88 Mg 6,66
Gef. „ 21,27 „ 6,74

**II. Die Hydrierung von p-Oxyazobenzol
mit Grignardschen Verbindungen und Magnesium-dialkylen**

Die Ausführung der Hydrierung
und die Analyse der Reaktionsprodukte

Die Hydrierungsreaktion wurde in einem Apparat, der nach dem Schema von H. Rheinboldt und R. Kirberg mit

kleinen Änderungen¹⁾ (es wurde das Auffangen der ersten 200 bis 300 ccm Gas in der pneumatischen Wanne über Wasser verworfen) gebaut war, ausgeführt. Auch der Arbeitsgang war derselbe, mit der einzigen Ausnahme, daß die Hydrierung beim Siedepunkt des Äthers vorgenommen wurde. Um die Löslichkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Wasser zu verringern, wurde als Sperrflüssigkeit in dem Gasometer nicht reines Wasser, sondern eine gesättigte Lösung von Natriumsulfat verwendet. Diese Lösung hat die Eigentümlichkeit, daß ihr Dampfdruck bei Zimmertemperatur nur um etwa 1 mm kleiner ist, als jener des reinen Wassers²⁾. Beim Umrechnen des Volumens des aufgefangenen Gases auf Normalbedingungen wurde darum an Stelle des Dampfdruckes der Natriumsulfatlösung immer die Größen des Dampfdruckes des reinen Wassers angewendet, mit der Annahme, daß die kleine Differenz durch Ätherdämpfe, die in kleinen Mengen in den Gasometer geraten, kompensiert wird.

H. Rheinboldt und R. Kirberg (a. a. O.) haben in der Gasanalyse als Absorptionsmittel der ungesättigten Kohlenwasserstoffe rauchende Schwefelsäure gebraucht. Nach den Untersuchungen von Haber und Oechelhäuser³⁾ werden auch gesättigte Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure absorbiert. Darum ist die Trennung des Äthylens und anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit diesem Reagens nicht quantitativ. Dagegen wird Äthylen durch Bromwasser quantitativ absorbiert, wie dies Treadwell und Stockes⁴⁾, sowie Haber und Oechelhäuser (a. a. O.) bewiesen haben. Darum habe ich auch in der Gasanalyse zur Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen Bromwasser verwendet.

Die Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in den Hydrierungsgasen wurde in einem Hempelschen Apparat in üblicher Weise ausgeführt. Zur Identifizierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden sie, durch Leiten des aufgefangenen Gases durch eine mit Brom und Wasser beschickte Gaswaschflasche, in entsprechende Dibromide übergeführt.

¹⁾ Dies. Journ. 118, 1 (1928).

²⁾ International Critical Tables Vol. III. p. 371.

³⁾ Ber. 29, 2710 (1896).

⁴⁾ Ber. 21, 1331 (1888).

Gesättigte Kohlenwasserstoffe wurden nach ihrem Molekulargewicht bestimmt. Zuerst wurde Gas vom Gasometer in eine tubulierte Flasche mit Bromwasser, und nach der Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in eine Flasche mit 50%iger Kalilauge übergeleitet. Daraus wurde Gas für die Bestimmung des Molekulargewichtes, laut Angaben von Rheinboldt und Kirberg (a. a. O.) entnommen.

Die Bestimmung von Anilin und p-Aminophenol. Nach beendeter Hydrierung des p-Oxyazobenzols mit den Grignardschen Verbindungen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt. In der ätherischen Lösung befinden sich Anilin und p-Aminophenol; nach dem Trocknen der Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat wird zuerst Äther abdestilliert und dann der Rückstand bei vermindertem Druck destilliert. Bei 20 mm und 100—190° geht Anilin und, bei weiterer Steigerung der Temperatur, p-Aminophenol über, der sich im oberen Teil des Kolbens und im Kühler in Form eines krystallinischen Stoffes absetzt.

Im größten Teil der Versuche wurde nur Anilin quantitativ bestimmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt und die wäßrige Schicht von der ätherischen Lösung getrennt. Die wäßrige, Anilin enthaltende Lösung wurde mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert. Im Destillat wurde die Anilinmenge durch Titrieren mit n/2-Natriumnitritlösung, unter Verwendung von Jodkaliumstärkepapier als Indikator¹⁾, bestimmt. 1 ccm n/2-NaNO₂-Lösung = 0,04653 g Anilin.

Aus einer größeren Anzahl von Hydrierungsversuchen werden hier nur einige näher beschrieben.

Hydrierung mit Methyl-magnesium-jodid

Für die Reaktion von 5 g p-Oxyazobenzol mit der 8-fachen Menge (in Molen berechnet) von Methyl-magnesium-jodid sind 2020 ccm $\frac{1}{10}$ n-Grignardreagens nötig (50,5 ccm $\frac{1}{10}$ n \times 5 \times 8 = 2020 ccm $\frac{1}{10}$ n). 5 g p-Oxyazobenzol werden in 50 ccm

¹⁾ R. Möhlau und H. Th. Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, 2. Aufl. (1920) S. 86 ff.

abs. Äther gelöst und zu 101 ccm CH_3MgJ -Lösung (= 2020 ccm $\frac{1}{10}$ n) zugetropft. Ohne Erhitzen des Reaktionsgemisches entwickeln sich etwa 600 ccm Gas, und es entsteht eine gelbe, krystallinische Fällung. Die Reaktion wird durch Erwärmen im Wasserbad fortgesetzt. Doch verläuft die Umsetzung zwischen dem gelben Niederschlag und dem Überschuß des Grignardreagens sehr träge. Die Mischung wird bis zum Aufhören der Gasentwicklung, die 7 Stunden dauert, erhitzt. Aufgefangen 940 ccm Gas (17° , 758 mm) = 863 ccm (0° , 760 mm). Das Gas enthält keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Molekulargewichtsbestimmung

	Luft	Gas	CH_4	$80,4\% \text{CH}_4 + 19,6\% \text{C}_2\text{H}_6$
Gewicht . . .	0,2536 g	0,1626 g	—	—
Mol.-Gew. . .	28,97	18,60	16,03	18,78

Bilanz des entwickelten Gases

In der Reaktion der Hydroxylgruppe entstehen	565 ccm Methan
„ „ Hydrierungsreaktion	„ 169 „ Äthan
„ „ „	„ 129 „ Methan

3,6 ccm $n/2\text{-NaNO}_2$ -Lösung: 0,1675 g Anilin ($7,13\%$ von 2,349 g theoretisch).

Hydrierung mit n-Propyl-magnesium-chlorid

Es werden 4,5 g p-Oxyazobenzol, gelöst in 50 ccm Äther, mit der sechsfachen Menge (in Molen berechnet) von n-Propyl-magnesium-chlorid (98 ccm = 1363 ccm $\frac{1}{10}$ n) hydriert. Zuerst fällt ein roter, amorpher Niederschlag aus, der sich nur langsam in dem Grignardreagens unter Entwicklung von Gas löst. Um die Reaktion zu beschleunigen, wird der Kolben auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaktion ist nach $1\frac{1}{2}$ Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt ist ein pulveriger, grau-weißer Niederschlag.

Aufgefangen 1650 ccm Gas (21° , 777 mm) = 1524 ccm (0° , 760 mm). Das Gas enthält $27,2\%$ Propylen; insgesamt 414 ccm (0° , 760 mm) C_3H_6 .

Molekulargewichtsbestimmung

	Luft	Gas	Propan
Gewicht . . .	0,2580 g	0,3880 g	—
Mol.-Gew. . .	28,97	43,57	44,06

Bilanz des entwickelten Gases

In der Reaktion der Hydroxylgruppe entstehen 510 ccm Propan

In der Hydrierungsreaktion entstehen 600 ccm Propan	} 49,85% von
„ „ „ „ 414 ccm Propylen	

Das verdoppelte Volumen des in der Hydrierungsreaktion entwickelten Propan:

600 ccm $\times 2 = 1200$ ccm (59,00% von 2034 ccm theor.)

25,0 ccm n/2-NaNO₂-Lösung: 1,163 g Anilin (55,03% von 2,113 g theor.).

Hydrierung mit Phenyl-magnesium-bromid

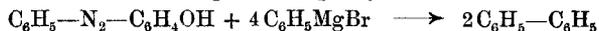
Es werden 8 g p-Oxyazobenzol mit der 6-fachen Menge (in Molen berechnet) Phenyl-magnesiumbromid hydriert. Zu 120 ccm C₆H₅MgBr-Lösung (= 2424 ccm $\frac{1}{10}$ n) werden unter mechanischen Rühren und Erwärmen eine Lösung von 8 g p-Oxyazobenzol in 80 ccm Äther zugetropft. Die Reaktion verläuft sehr langsam, und nur nach 2-stündigem Rühren entsteht ein Niederschlag. Das Rühren und das Erwärmen werden noch 3 Stunden fortgesetzt, wobei der Niederschlag sich in eine feste, grau-schwarze Masse verwandelt. Das Reaktionsprodukt wird unter Kühlung mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Aus dem Säure-Auszug wird mit Wasserdampf Anilin abdestilliert. Die ätherische Lösung, die auch Benzol und Diphenyl enthält, wird zur Trockne eingedampft, und aus dem Rückstand Diphenyl mit Wasserdampf abdestilliert.

36,0 ccm n/2-NaNO₂-Lösung: 1,675 g Anilin (44,58% von 3,7584 g theor.). Isoliert 5,80 g Diphenyl (Schmp. 69–70°).

In einem besonderen Versuch wurde die Menge von Diphenyl in der Lösung von Phenyl-magnesium-bromid festgestellt. Eine Lösung, die 0,1 Mol (= 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n) von C₆H₅MgBr enthält, wurde mit Wasser zersetzt, und Diphenyl mit Wasserdampf abdestilliert. Es wurden 0,45 g Diphenyl gewonnen. Die zum Hydrierungsversuch angewendete Menge des Grignard-reagens enthielt $0,45 \text{ g} \times 0,2424 = 1,09$ g Diphenyl.

Es waren also in der Hydrierungsreaktion 5,80 g – 1,09 g = 4,71 g Diphenyl (37,80% von 12,45 g theoret.) entstanden.

(Die theoretische Menge von Diphenyl wurde nach der Gleichung



berechnet.)

Hydrierung mit Di-äthyl-magnesium

Es werden 3 g p-Oxyazobenzol mit der 6-fachen Menge (in Äquivalenten berechnet) Diäthyl-magnesium (165 ccm $Mg(C_2H_5)_2$ = 910 ccm $\frac{1}{10}n$) hydriert. Es bildet sich ein dicker, schwarzer Niederschlag, der sich langsam gelblich-weiß färbt. Die Entwicklung des Gases findet nur beim Erwärmen statt und hört nach 2 Stunden auf.

Aufgefangen 900 ccm Gas (20°, 754 mm) = 810 ccm (0°, 760 mm). Das Gas enthält 22,0 Vol.-% Äthylen; insgesamt 178 ccm (0°, 760 mm) C_2H_4 .

Molekulargewichtsbestimmung

	Luft	Gas	Äthan
Gewicht	0,2464 g	0,2588 g	—
Mol.-Gew.	28,97	30,44	30,05

Bilanz des entwickelten Gases

In der Reaktion der Hydroxylgruppe entstehen	339 ccm Äthan	} 34,73% von 1356 ccm theor.
In der Hydrierungsreaktion entstehen	293 ccm Äthan	
„ „ „	178 „ Äthylen	

Das verdoppelte Volumen des in der Hydrierungsreaktion entwickelten Äthans:

293 ccm $\times 2 = 586$ ccm (43,22% von 1356 ccm theor.)

13,2 ccm $n/2$ - $NaNO_2$ -Lösung: 0,6144 g Anilin (43,60% von 1,409 g theor.).