

**360. J. T. Hewitt, T. S. Moore und A. E. Pitt:
Ueber die Salz- und Hydrat-Bildung der Azophenole.**

[V. Mittheilung von J. T. Hewitt über Azokörper.]

(Eingegangen am 8. August.)

In früheren Mittheilungen ist gezeigt worden, dass die Chlorhydrate der Azophenole zum grössten Theile durch Behandeln mit Wasser unter Abspaltung der Salzsäure und Aufnahme von Wasser in Hydrate übergehen. In zwei Molekülen des Chlorhydrates wird die Salzsäure durch ein Molekül Wasser ersetzt; diese Eigenschaft geht aber dem Benzolazophenol selbst und einigen seiner parasubstituirten Derivaten ab. Um die Bedingungen der Bildung dieser Hydrate kennen zu lernen, haben wir die Lücken in der Reihe der Chlor-, Brom-, Methyl-, Aethoxyl- und Nitro-substituirtten Benzolazophenole ausgefüllt und die Substanzen hinsichtlich ihres Hydratbildungsvermögens geprüft.

Die drei Chlorbenzolazophenole sind schon von dem Einen von uns untersucht worden¹⁾, von den entsprechenden Bromverbindungen sind bisher nur das Metabrombenzolazophenol²⁾ und das Bromtoluolazophenol³⁾ beschrieben.

o-Brombenzolazophenol, (1, 2) $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Schon vor etwa 3 Jahren hat Hr. Orton mir mitgetheilt, dass er ähnliche Eigenschaften beim Orthobrombenzolazophenol beobachtet hat, wie ich bei der entsprechenden Chlorverbindung. Er hat zuweilen eine gelbe, zuweilen aber eine rothe Modification der Bromverbindung erhalten. Die erste schmolz gegen 85°, die zweite jedoch bei 97°, er hat mir ausserdem eine Probe der ersteren freundlichst überlassen. Die Untersuchung zeigte, dass die erste wasserhaltig war, durch gelindes Erhitzen ging sie leicht in die zweite über.

0.3345 g Sbst.: 0.0086 g H_2O .

0.2742 g Sbst.: 0.0072 g H_2O .

$C_{12}H_9BrN_2O \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 3.15. Gef. H_2O 2.57, 2.64.

Der Mindergehalt an Wasser ist wahrscheinlich auf Verwitterung der Substanz während der Zeit von der Darstellung bis zur Ausführung der Analyse zurückzuführen. Die wasserfreie Verbindung haben wir nach folgender Vorschrift bereitet.

Man löst 20.2 g Orthobromanilin in 30 g concentrirter Salzsäure und 500 ccm Wasser, setzt Eisstückchen hinzu und kühlt von aussen mit Salz und Eis. Während der Diazotirung mit 9 g Natriumnitrit sorgt man dafür, dass die Temperatur nicht über — 2° steigt. Die

¹⁾ Diese Berichte 26, 2975; 28, 799; 30, 1624.

²⁾ Diese Berichte 28, 802.

³⁾ Diese Berichte 30, 1782.

erhaltene Lösung des Diazoniumsalzes wird in eine gut gekühlte Auflösung von 10 g Phenol in 1 L Wasser gegossen, die freie Salzsäure mit 40 g Natriumacetat abgestumpft und über Nacht stehen gelassen. Man entfernt das Azophenol von dem harzigen Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Ammoniaklösung und fällt durch Einleiten von Kohlensäure wieder aus. Das so erhaltene Azophenol krystallisirt man zweckmässig aus einem Gemisch von Ligoïn und Toluol um.

0.2054 g Sbst.: 18.0 ccm N (760 mm, 24°).

$C_{12}H_9BrN_2O$. Ber. N 10.2. Gef. N 10.1.

Das Azophenol ist in Aceton und Nitrobenzol sehr leicht löslich, wird auch von Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig und Anilin, schwer dagegen von Ligoïn aufgenommen.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_9BrN_2O \cdot HCl$, wie üblich, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung des Azophenols bereitet, stellt einen dunkelrothen Niederschlag dar. Die Analyse wurde in der von Hewitt und Pope ¹⁾ beschriebenen Weise durch Versetzen mit Natriumacetatlösung, Abfiltriren des Azophenols und Titiren mit $\frac{n}{10}$ Silbernitrat unter Anwendung von Kaliumchromat, ausgeführt.

0.3176 g Sbst.: 10 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{12}H_9BrN_2O$. Ber. HCl 11.64. Gef. HCl 11.49.

Das zurückgewonnene Azophenol ist wasserhaltig. Das Chlorhydrat schmilzt zwischen 116 und 127° unter Abspaltung von Salzsäure.

Das Acetat, $(1, 2) C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OCOCH_3$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Essigester hellgelbe Krystalle vom Schmp. 89°. Unlöslich in Ligoïn, löslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln.

0.1260 g Sbst.: 10.2 ccm N (feucht, 758 mm, 20°).

$C_{14}H_{11}BrN_2O_2$. Ber. N 8.78. Gef. N 9.22.

Das Benzoat, $(1, 2) C_6H_4Br \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OCO C_6H_5$, nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren erhalten, scheidet sich aus Alkohol als orange Krystalle vom Schmp. 122—123° ab.

0.1140 g Sbst.: 7.9 ccm N (feucht, 762 mm, 21°).

$C_{19}H_{13}BrN_2O_2$. Ber. N 7.35. Gef. N 7.99.

Mit Ausnahme von Amylalkohol und Ligoïn, in den üblichen Solventien löslich.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1625.

Das Benzolsulfonat, (1, 2) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, scheidet sich aus einer alkalischen Lösung des Azophenols durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid harzig ab, wird aber bald fest durch Behandeln mit Ligroïn, in welchem Lösungsmittel die Substanz unlöslich ist.

Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, u. s. w. Schmelzpunkt 69° .

0.0882 g Sbst.: 0.0502 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{SO}_3$. Ber. S 7.67. Gef. S 7.81.

Parabrombenzolzazophenol,
(1, 4) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$,

auf übliche Weise erhalten, scheidet sich aus Toluol als braunrothe Nadeln vom Schmp. 157° aus, ist in Aether, Aceton und Alkohol sehr leicht löslich und wird auch von Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Eisessig aufgenommen.

0.1287 g Sbst.: 11.7 ccm N (756 mm , 20°).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}$. Ber. N 10.2. Gef. N 10.5.

Das Chlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$,

bildet einen hellrothen Niederschlag und schmilzt zwischen 171° und 177° .

0.1982 g Sbst.: 6.35 ccm $\frac{n}{10}$ AgNO_3 .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. Ber. HCl 11.64. Gef. HCl 11.69.

Der Schmelzpunkt des aus dem Chlorhydrat gewonnenen Azophenols wurde bei 156° beobachtet, eine wasserhaltige Modification lag daher nicht vor.

Das Acetat, (1, 4) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCOCH}_3$, scheidet sich aus Essigester in Form von orangen Nadeln vom Schmp. 153° ab. Löslich in den meisten Solventien, wird aber in der Kälte sehr wenig von Aethyl- und Amyl-Alkohol, Eisessig und Ligroïn aufgenommen.

0.2398 g Sbst.: 18.2 ccm O (767 mm , 23°).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2$. Ber. N 8.78. Gef. N 8.70.

Das Benzoat, (1, 4) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCOC}_6\text{H}_5$.

Man erhält diese Verbindung sofort in schönen, hellgelben Blättchen durch kurzes Kochen des Azophenols mit überschüssigem Benzoylchlorid und Eingiessen in Ligroïn. Schmp. 166° , durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht weiter zu erhöhen. Löslich in den üblichen Solventien mit Ausnahme von Ligroïn.

0.1224 g Sbst.: 8.5 ccm N (764 mm , 25°).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2$. Ber. N 7.35. Gef. N 7.81.

Das Benzolsulfonat, (1, 4) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, schmilzt bei 136° und bildet hellgelbe Krystalle.

0.0797 g Sbst.: 0.0433 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{SO}_3$. Ber. S 7.67. Gef. S 7.45.

Wie Hewitt und Pope gezeigt haben, bildet das Orthotoluolazophenol eine wasserhaltige Modification, die entsprechende Paraverbindung dagegen nicht.

Metatoluolazophenol, (1, 3) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, ist schon von Paganini¹⁾, sowie von Jacobson²⁾ beschrieben worden. Eine Stickstoffbestimmung unseres Präparates wurde ausgeführt.

0.1060 g Sbst.: 12.0 ccm N (766 mm, 17°).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 13.20. Gef. N 13.34.

Das Chlorhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$, bildet nach Dusterbehn³⁾ einen carmoisinrothen Niederschlag, der Schmelzpunkt liegt zwischen 160 und 172° .

0.1781 g Sbst.: 7.25 ccm $\frac{n}{10} \text{AgNO}_3$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. Ber. HCl 14.68. Gef. HCl 14.85.

Hydratisirte Modification, $(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Das aus dem Chlorhydrat durch Versetzen mit Wasser oder Natriumacetat erhaltene, hellgelbe Azophenol zeigt beim Erhitzen eine Vertiefung der Farbe bei 90° . Das Hydrat wird auch durch Lösen des Azophenols in concentrirter Schwefelsäure und Versetzen mit Wasser in kleinen, hellgelben Blättchen gewonnen. Werden diese an der Luft getrocknet, so enthalten sie noch ein halbes Molekül Wasser.

0.1518 g Sbst.: 0.0052 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 4.07. Gef. H_2O 3.42.

Orthophenetolazophenol, (1, 2) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, wurde nach der Vorschrift von Jacobson hergestellt und zeigte den Schmelzpunkt bei $129 - 130^\circ$. (Nach Jacobson und Fr. Meyer 131° 4).)

0.2410 g Sbst.: 24.2 ccm N (755 mm, 22°).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.40.

¹⁾ Diese Berichte 24, 368.

²⁾ Ann. d. Chem. 287, 161.

³⁾ Dissertation, Heidelberg 1893, S. 10.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 287, 213.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$, bildet einen dunkelrothen, fast schwarzen Niederschlag und schmilzt bei 125—131°.

0.2217 g Sbst.: 7.9 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{14}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$. Ber. HCl 13.11. Gef. HCl 13.01.

Der Schmelzpunkt des zurückgewonnenen Azophenols liegt bei 127—128°, Wasser wird daher nicht aufgenommen. Gewöhnlich gehen die orthosubstituirten Benzolazophenole leicht in Hydrate über, diese Substanz stellt eine Ausnahme dar. Wir haben ausserdem dieses Azophenol durch Ueberführung in Benzoyl- und Benzolsulfonyl-Derivate weiter charakterisirt. Versuche, ein Acetylderivat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder durch Auflösen des Azophenols in Acetylchlorid in der Kälte zu bereiten, schlugen immer fehl. Es wurde in jedem Falle nach der Reaction, beim Eingiessen in Wasser, nur eine theerige Masse erhalten, aus welcher man nichts Krystallirtes bekommen konnte.

Das Benzoat, $(1, 2) C_6H_4(OC_2H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OCO C_6H_5$, nach Schotten-Baumann erhalten, scheidet sich aus Alkohol in rothen Nadeln ab, welche bei 99° schmelzen. Wird von den meisten Lösungsmitteln aufgenommen.

0.1187 g Sbst.: 0.3182 g CO_2 , 0.0561 g H_2O .

$C_{21}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 72.83, H 5.21.

Gef. » 73.13, » 5.23.

Das Benzolsulfonat,

$(1, 2) C_6H_4(OC_2H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OSO_2 C_6H_5$,

auf ähnliche Weise erhalten, scheidet sich aus kochendem Alkohol in grossen rothen Nadeln aus, welche bei 84° schmelzen.

0.1809 g Sbst.: 0.1062 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{18}N_2SO_4$. Ber. S 8.38. Gef. S 8.07.

Metaphenetolazophenol, $(1, 3) C_6H_4(OC_2H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, nach den Angaben von Jacobson¹⁾ bereitet, schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 107°.

0.2538 g Sbst.: 26.2 ccm N (750 mm, 11°).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 11.57. Gef. N 12.2.

¹⁾ Jacobson, Ann. d. Chem. 257, 215. Derselbe giebt den Schmelzpunkt 105—106° an.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2, HCl$,
ist eine tiefrosa gefärbte Verbindung, welche bei $140-150^\circ$ schmilzt.

0.3413 g Subst.: 12.95 ccm $\frac{n}{10} AgNO_3$.

$C_{14}H_{14}N_2O_2, HCl$. Ber. HCl 13.11. Gef. HCl 13.85.

Hydratisirte Modification, $(C_{14}H_{14}N_2O_2)_2 H_2O$.

Das zurückgewonnene Azophenol zeigte nun den Schmelzpunkt $89-91^\circ$.

0.2940 g Subst.: 0.0113 g H_2O .

$C_{14}H_{14}N_2O_2, \frac{1}{2} H_2O$. Ber. H_2O 3.59. Gef. H_2O 3.84.

Das Benzolsulfonat, $(1,3)C_6H_4(OC_2H_5) : N : N : C_6H_4.OSO_2.C_6H_5$, wurde zur weiteren Charakterisirung bereitet und fiel aus verdünntem Alkohol in hellrothen Nadelaggregaten aus. Schmp. 77° . Mit Ausnahme von Amylalkohol und Ligroin wird es von den organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen.

0.1685 g Subst.: 0.1065 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{18}N_2SO_4$. Ber. S 8.38. Gef. S 8.6.

Paraphenetolazophenol, $(1,4)C_6H_4(OC_2H_5) : N : N : C_6H_4.OH$, zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 126° ($125-126^\circ$ nach Jacobson).

0.2075 g Subst.: 20.6 ccm N (760 mm, 20°).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.36.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2, HCl$,
fängt schon bei 132° an sich zu zersetzen, die Zersetzung ist aber vor 160° keine vollständige. Die Farbe des Salzes ist carmoisinroth.

0.3574 g Subst.: 13.3 ccm $\frac{n}{10} AgNO_3$.

$C_{14}H_{14}N_2O_2, HCl$. Ber. HCl 13.11. Gef. HCl 13.58.

Hydratisirte Modification, $C_{14}H_{14}N_2O_2, H_2O$.

Das aus dem Chlorhydrat durch Behandeln mit Wasser erhaltene lufttrockne Azophenol zeigte nun den Schmelzpunkt $105-110^\circ$, welcher mit der Angabe von Riedel¹⁾ übereinstimmt, welcher den Schmelzpunkt bei 104.5° beobachtet hat. Die beiden Autoren, Jacobson und Riedel, haben daher richtige Schmelzpunkte gegeben, der des ersteren ist aber für die wasserfreie Modification richtig, während der des letzteren das Hydrat betrifft. Die Analysen

¹⁾ D. R.-P. 48543.

von drei verschiedenen Präparaten des Hydrats zeigten nun, dass das Hydrat aus je einem Molekül Wasser und Azophenol besteht.

0.1246 g Sbst.: 0.2971 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

0.1157 g Sbst.: 0.2736 g CO₂, 0.0655 g H₂O.

0.0997 g Sbst.: 0.2354 g CO₂, 0.0534 g H₂O.

C₁₄H₁₄N₂O₂, H₂O. Ber. C 64.62, H 6.15.

Gef. » 65.10, 64.49, 64.39, » 6.40, 6.29, 5.95.

Ein ähnliches Verhalten eines Azophenols, in Verbindung mit einem ganzen Molekül Wasser zu treten, ist schon vor mehreren Jahren von Bohn und Heumann¹⁾ bei dem entsprechenden *p*-Dioxyazobenzol beobachtet worden. Werden die Verbindungen mit einem halben Molekül Wasser als die den Chlorhydraten entsprechenden Oxyde betrachtet, so kann man wohl diese Verbindungen mit einem Molekül Wasser als Hydroxyd auffassen, und die Reaction zwischen dem Chlorhydrat und Wasser durch die Gleichung

$(C_{14}H_{14}N_2O_2, H)Cl + H_2O = HCl + (C_{14}H_{14}N_2O_2, H)OH$
ausdrücken.

Zur weiteren Charakterisirung dieses Azophenols haben wir seine Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfonyl-Derivate bereitet.

Das Acetat, (1, 4) C₆H₄(OC₂H₅).N:N.C₆H₄.OCOCH₃, scheidet sich in Form von schönen gelben Blättchen aus Weingeist ab. Schmp. 119°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, wird aber nur wenig von Ligoïn und Amylalkohol aufgenommen.

0.2082 g Sbst.: 18.2 ccm N (740 mm, 15°).

C₁₆H₁₆N₂O₃. Ber. N 9.85. Gef. N 9.99.

Das Benzoat, (1, 4) C₆H₄(OC₂H₅).N:N.C₆H₄.OCOC₆H₅, nach Schotten-Baumann hergestellt, scheidet sich aus Alkohol in braunrothen Krystallen ab, welche bei 127° schmelzen.

0.1037 g Sbst.: 0.2769 g CO₂, 0.0447 g H₂O.

C₂₁H₁₈N₂O₃. Ber. C 72.83, H 5.21.

Gef. » 72.82, » 5.11.

Das Benzolsulfonat,

(1, 4) C₆H₄(OC₂H₅).N:N.C₆H₄.O.SO₂.C₆H₅,

auf entsprechende Weise erhalten, scheidet sich aus kochendem Alkohol in grossen braunen Blättern ab, welche bei 105° schmelzen.

0.2180 g Sbst.: 0.1340 g BaSO₄.

C₂₀H₁₈N₂SO₄. Ber. S 8.37. Gef. S 8.44.

Die Nitrobenzolazophenole, C₆H₄(NO₂).N:N.C₆H₄.OH, sind schon von mehreren Forschern untersucht worden. Wir haben die drei Isomeren dargestellt und hinsichtlich ihrer Salzbildungsfähigkeit untersucht.

¹⁾ Diese Berichte 15, 3037.

Die Orthoverbindung ist schon von Noetting beschrieben worden¹⁾, wir fanden den Schmelzpunkt bei 157°, was mit seiner Angabe (155—157°) übereinstimmt. Wird das Azophenol in wasserfreiem Aether gelöst und Chlorwasserstoff in die Lösung eingeleitet, so fällt ein Niederschlag aus. Wird derselbe abfiltrirt und in vacuo über Natron und Erdwachs getrocknet, so findet man, dass die Substanz in Benzol völlig löslich ist und keine Salzsäure enthält. Entweder wird kein Chlorhydrat gebildet oder das Chlorhydrat ist so leicht zersetzlich, dass beim Trocknen die gesammte Säure abgegeben wird. Hier sehen wir zum ersten Male, dass eine orthoständige Gruppe die Bildung eines Chlorhydrats verhindert, und zwar wahrscheinlich nicht durch einen hemmenden Einfluss wie bei der Esterificirung der diorthosubstituirten Benzoësäuren, da der Substituent im Falle dieses Körpers nur auf der einen Seite der Azogruppe liegt. Entweder kann die stark negativ wirkende Nitrogruppe die Basicität der Azogruppe so schwächen, dass letztere nicht mehr im Stande ist, sich mit Säuren zu vereinigen oder die Gruppe stösst durch ihre Grösse die Säure ab. Die letztere Annahme scheint um so wahrscheinlicher, wenn man die Thatsache berücksichtigt, dass in jedem Falle die Salzsäuresalze der *o*-substituirten Azophenole ihre Säure bei niedrigerer Temperatur abgeben, als die *m*- und *p*-Isomeren. Dieses Verhalten erinnert an die in der letzten Zeit von Jacobson bei den Aethyläthern des Benzolazo- α -naphtols und dessen Tetrahydroderivats²⁾, und von Hewitt und Dixon bei der Diocylessigsäure³⁾ gemachten Beobachtungen.

(Man vergleiche hiermit die am Ende dieser Mittheilung gegebene Tabelle.)

m-Nitrobenzolazophenol, $(1,3)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) : \text{N} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, schmilzt bei 147°⁴⁾, und geht durch Behandeln seiner benzolischen Lösung mit Chlorwasserstoff in das Chlorhydrat über. Das letztere schmilzt nicht ganz scharf zwischen 167 und 171° und stellt das normale Salz dar.

0.3706 g Subst: 13.0 ccm $\frac{n}{10} \text{AgNO}_3$.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3, \text{HCl}$. Ber. HCl 13.06. Gef. HCl 12.80.

Das zurückgewonnene Azophenol schmolz nach dem Trocknen an der Luft bei 146°, was gegen die Bildung eines Hydrats spricht; die Verbrennung der Substanz zeigte unzweideutig, dass das wasserfreie Azophenol vorlag.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2998.

²⁾ Diese Berichte 31, 892.

³⁾ Journal of the Chemical Society 73, 399.

⁴⁾ Nach Noetting 146—147°. Diese Berichte 20, 2998.

0.1091 g Sbst.: 0.2400 g CO₂, 0.0386 g H₂O.

C₁₂H₉N₃O₃. Ber. C 59.25, H 3.70.

Gef. » 59.99, » 3.98.

p-Nitrobenzolazophenol, (1,4)C₆N₄(NO₂). N : N . C₆H₄ . OH, schmilzt nach unserer Erfahrung bei 210°. Der Schmelzpunkt 211° wird von Noelting angegeben¹⁾, während nach Meldola derselbe bei 183—184° liegt²⁾. Schliesslich fand Bamberger den Schmelzpunkt 212—213°³⁾.

Das Chlorhydrat stellt eine dunkelrothe Substanz dar, welche sich zwischen 158 und 167.5° langsam zersetzt.

0.3845 g Sbst.: 13.9 ccm $\frac{n}{10}$ AgNO₃.

C₁₂H₉N₃O₃, HCl. Ber. HCl 13.06. Gef. HCl 13.00.

Der Schmelzpunkt des zurückgewonnenen Azophenols lag auch bei 210°; da die Substanz sich gegen 170° verdunkelt, hielten wir es für nicht unwahrscheinlich, dass Meldola eine wasserhaltige Modification in den Händen gehabt hatte. Die Analyse zeigte jedoch die Unrichtigkeit dieser Annahme.

0.1147 g Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.0398 g H₂O.

C₁₂H₉N₃O₃. Ber. C 59.25, H 3.70.

Gef. » 59.27, » 3.85.

Aus den vorliegenden Versuchen sind somit die Schlüsse zu ziehen, dass

I. Mit Ausnahme von *o*-Nitrobenzolazophenol die *p*-Oxyazokörper im Stande sind, Salze mit einem Molekül Chlorwasserstoff zu bilden. Von diesen Salzen zeigen jene, welche sich von *m*- und *p*-substituirten Benzolazophenolen ableiten, ungefähr dieselbe Stabilität wie jene des Chlorhydrats des Benzolazophenols selbst. Tritt aber der Substituent in die *o*-Stellung zur Azogruppe, so wird ihre Stabilität geschwächt, indem sie gewöhnlich schon gegen 130° Salzsäure abgeben.

II. Die Salze der *o*- und *m*-substituirten Benzolazophenole liefern gewöhnlich durch Versetzen mit Wasser Hydrate, welche aus einem Molekül Wasser und zwei Molekülen des Azophenols bestehen. Die *p*-substituirten Benzolazophenole liefern gewöhnlich keine Hydrate; Ausnahmen sind aber das *p*-Aethoxybenzolazophenol und das entsprechende Di-*p*-hydroxyazobenzol, welche im Stande sind, sich mit einem ganzen Molekül Wasser zu verbinden.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2997.

²⁾ Journal of the Chemical Society 47, 658.

³⁾ Diese Berichte 28, 845.

Tabelle der untersuchten *p*-Oxyazokörper der allgemeinen Formel $R.N:N.C_6H_4.OH$.

R =	Schmp. des Azophenols	Schmp. bezw. Zersetzungspunkt des Chlorhydrats	Liefert ein Hydrat mit
C_6H_5	154 ^o	169 ^o	—
<i>o</i> - C_6H_4Cl	96	135	$\frac{1}{2} H_2O$
<i>m</i> - C_6H_4Cl	135	162—164 ^o	$\frac{1}{2} H_2O$
<i>p</i> - C_6H_4Cl	154	176 ^o	—
<i>o</i> - C_6H_4Br	97	116—127 ^o	$\frac{1}{2} H_2O$
<i>m</i> - C_6H_4Br	136	150—152	$\frac{1}{2} H_2O$
<i>p</i> - C_6H_4Br	157	171—177	—
<i>o</i> - $C_6H_4.CH_3$	102—103 ^o	141 ^o	$\frac{1}{2} H_2O$
<i>m</i> - $C_6H_4.CH_3$	144—145	160—172 ^o	$\frac{1}{2} H_2O$
<i>p</i> - $C_6H_4.CH_3$	148 ^o	169 ^o	—
<i>o</i> - $C_6H_4.OC_2H_5$	130	125—131 ^o	—
<i>m</i> - $C_6H_4.OC_2H_5$	107	140—150	$\frac{1}{2} H_2O$
<i>p</i> - $C_6H_4.OC_2H_5$	126	160 ^o	$\frac{1}{2} H_2O$
<i>o</i> - $C_6H_4.NO_2$	157	kein Chlorhydrat	—
<i>m</i> - $C_6H_4.NO_2$	147	167—171 ^o	—
<i>p</i> - $C_6H_4.NO_2$	211	158—167.5 ^o	—

East London Technical College.

361. H. v. Pechmann: Diacetyl aus Acetaldehyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 9. August.)

Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt¹⁾, dass aus Formaldehyd durch Einwirkung von Phenylhydrazin in verdünnter, stark essigsaurer Lösung Glyoxalosazon entsteht. Sollte sich die Reaction auf andere Aldehyde übertragen lassen, so würde man z. B. aus Acetaldehyd Diacetylosazon, aus Propionaldehyd Dipropionylosazon erhalten und, da aus diesen Osazonen leicht die betreffenden Diketone zu gewinnen sind, zu einer neuen Darstellungsmethode der letzteren gelangen, wodurch die bisher nicht bekannten symmetrischen Homologen des Diacetyls zugänglich gemacht würden.

Vorläufig ist es uns gelungen, aus Acetaldehyd Diacetylosazon herzustellen, doch sind die Ausbeuten nicht befriedigend und Verbesserungsversuche bisher resultatlos geblieben. Andere Aldehyde lieferten fast gar keine Osazone, sodass es scheint, als ob mit wachsendem Molekulargewicht die Reaction immer mehr zurücktritt.

Die Bildung von Glyoxalosazon aus Formaldehyd wurde durch die Annahme erklärt, dass der Aldehyd die Aldolcondensation zu

¹⁾ Dese Berichte 30, 2459.