

Aequivalentgewichtes oder durch ein charakteristisches Funkenspectrum wohl definit sind.

Eine Namengebung sollte jedenfalls immer so lange unterbleiben, bis die neuen Stoffe wenigstens einigermaassen gut isolirt sind.

Eine ähnliche Ansicht, wie die hier entwickelte, hat bereits Urbain¹⁾ in Bezug auf das Victorium ausgesprochen. Nachdem er gleichfalls zu dem experimentellen Ergebniss gelangt ist, dass die Vacuumspectra durch Verunreinigungen erzeugt werden, hält er das »Victorium« von Crookes für einen gadoliniumhaltigen Complex.

Leipzig, den 23. März 1906.

Physikalisch-chemisches Insitut der Universität.

211. M. Busch und Herm. Brandt: Ueber das Verhalten gewisser Azoverbindungen gegen Salzsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. April 1906.)

Die Triarylaminoguanidine oxydiren sich ausserordentlich leicht bereits durch den Luftsauerstoff zu Azoverbindungen der Form



W. Marckwald und P. Wolff²⁾, die den einfachsten Repräsentanten dieser Azokörper, das Benzolazo-phenylamino-phenylimino-methan, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:N.C}(\text{N.C}_6\text{H}_5).\text{NH.C}_6\text{H}_5$, zuerst in reiner Form isolirt haben, erwähnen in der citirten Abhandlung bereits kurz, dass die rothe Substanz sich in Säuren farblos löst. Als wir jüngst einiger Aminoguanidine als Ausgangsmaterial bei dem Studium der Endimino-triazole³⁾ bedurften, fiel uns das eigenthümliche Verhalten der rothen Oxydationsproducte gegenüber Salzsäure derart auf, dass wir gleich die nähere Verfolgung des Vorgangs in Angriff nahmen. Wir wählten dazu die Azoverbindung des jetzt leicht zugänglichen Triphenylaminoguanidins⁴⁾. Zunächst gelang es, durch Arbeiten in Alkohol das Product der Einwirkung der Salzsäure in Form seines Chlorhydrats zu fassen, und wir waren zunächst erstaunt, aus demselben eine farblose Base zu erhalten, die in ihrem Verhalten vollkommen dem Ausgangsmaterial, dem Triphenylaminoguanidin, glich. Die

¹⁾ Compt. rend. **141**, 954 [1905].

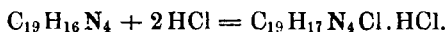
²⁾ Diese Berichte **25**, 3118 [1892].

³⁾ Vergl. diese Berichte **38**, 4049 [1905].

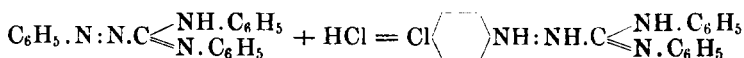
⁴⁾ Diese Berichte **38**, 857 [1905].

Salzsäure schien also einfach eine Reduction des Azokörpers bewirkt zu haben. Die genannte Base lieferte ein rothes Oxydationsproduct, das seinerseits durch alkoholische Salzsäure wiederum entfärbt, bezw. in ein farbloses Salz übergeführt wurde.

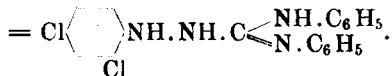
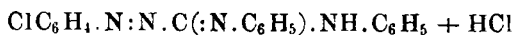
Die Analyse des erst erhaltenen Chlorhydrats ergab, dass die zugehörige Base organisch gebundenes Chlor enthält und in ihrer quantitativen Zusammensetzung einem Monochlor-triphenylamino-guanidin entspricht. Bei dem fraglichen Process hat demnach eine Addition von Salzsäure an die Azoverbindung stattgefunden, die folgendermaassen wiederzugeben ist:



Ein derartiger Reactionsverlauf steht nun nicht vereinzelt in der Literatur da; erst vor einigen Jahren hat Bamberger¹⁾ gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über Azoaldoxime bei einem ähnlichen Azoderivat, dem Phenylazoacetaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$, ganz den gleichen Vorgang constatirt und zugleich mittelst synthetischer Versuche bewiesen, dass das Halogen von dem Phenylrest in *p*-Stellung zur Azogruppe aufgenommen wird. Uebertragen wir das Ergebniss der Bamberger'schen Untersuchung auf unseren Fall, so muss in der chlorhaltigen Base das *p*-Chlorphenylamino-diphenylguanidin vorliegen, die Salzsäure also folgendermaassen in die Azoverbindung eingegriffen haben:



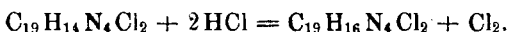
Thatsächlich konnten wir auch dieselbe Chlorverbindung aus *p*-Chlorphenylhydrazin und Carbodiphenylimid synthetisiren. Wird Chlorphenylaminodiphenylguanidin oxydirt und wieder mit Salzsäure behandelt, so vollzieht sich der Process nochmals in der eben angegebenen Weise, und zwar substituiert das Chlor jetzt in *o*-Stellung:



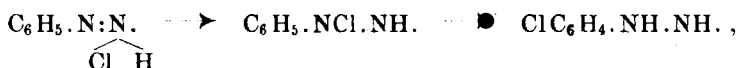
Während nun Bamberger beim Dichlorbenzoldazoacetaldoxim eine dritte Substitution von Chlor erreichte, haben wir diesen Vorgang beim Dichlorbenzoldazo-phenylamino-phenylimino-methan nicht mehr beobachten können. Wir erhielten vielmehr neben Anilin und einem öligen Product, das sich der Erforschung bisher entzog, das Dichlorguanidinderivat zurück. Das Anilin entstammt natürlich

¹⁾ Diese Berichte 35, 59 [1902]; vergl. auch Bamberger und Frey, ebenda, S. 1088.

einer partiellen Spaltung der Guanidinmolekel, während die Reduction der Azoverbindung sich durch die Annahme verstehen lässt, dass intermediär Chlor entsteht und dieses einen Theil der Substanz tiefer greifend verändert:

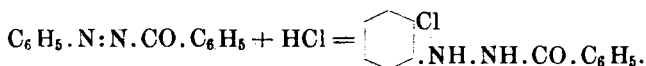


Zur Erklärung der oben mitgetheilten Salzsäure-Addition nimmt Bamberger an, dass sich folgende Reactionen nach einander vollziehen:



wodurch der Vorgang in seiner letzten Phase in Parallele tritt zu der in so zahlreichen Fällen beobachteten Wanderung von Halogen oder Säurerest aus der Seitenkette in den Kern.

In Uebereinstimmung mit dem Ergebniss der Bamberger'schen und unserer Untersuchung steht eine frühere Beobachtung von Hantzsch und Singer¹⁾, der zufolge Benzolazobenzoyl durch Salzsäure in Benzoyl-*o*-chlorphenylhydrazin umgewandelt wird:



Auffallend ist nur, dass das Halogen hier nicht in *p*-, sondern in *o*-Stellung tritt.

P. Jacobson²⁾ hat ferner eine Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auch auf Azobenzol constatirt und als Reactionsproduct Tetrachlor-*p*-aminodiphenylamin erhalten. Wie schon Bamberger andeutet, ist hier in Analogie mit obigen Versuchsergebnissen die intermediäre Bildung eines gechlorten Hydrazobenzols anzunehmen, das weiter durch Semidin-Umlagerung in den Diphenylamin-Abkömmling übergeht.

Einige orientirende Versuche haben nun ergeben, dass eine Reihe von Azofarbstoffen ebenfalls mehr oder weniger leicht einer Umwandlung durch alkoholische Salzsäure unterliegen. Neu scheint auch die Beobachtung zu sein, dass gewisse Aminoazofarbstoffe durch alkoholische Salzsäure unschwer in ihre Componenten, Diazoniumsalz und Amin, zerlegt werden. Diese Reactionen werden zur Zeit näher verfolgt.

Benzolazo-phenylamino-phenylimino-methan und alkoholische Salzsäure.

Die in prächtigen, dunkelrothen Nadeln krystallisirende Azoverbindung löst sich in Salzsäure (ca. 20-proc.) beim Erwärmen voll-

¹⁾ Diese Berichte 30, 319 [1897].

²⁾ Chem. Centralblatt 1898, II, 36.

kommen farblos; aus dieser Lösung wird durch Ammoniak *p*-Chlorphenylamino-diphenylguanidin als käsiger Niederschlag gefällt. Da beim Erwärmen mit Salzsäure die Guanidinmolekel in Folge von Hydrolyse leicht in Mitleidenschaft gezogen wird, so verfahren wir für die Darstellung des Chlorguanidins folgendermaassen:

Man übergiesst die Azoverbindung (40 g) mit kalt gesättigter, alkoholischer Salzsäure (gut 100 ccm), wobei die Substanz sich unter schwachem Erwärmen löst, und hält die Flüssigkeit noch kurze Zeit bei einer Temperatur von 40—50°. Nach Verlauf einiger Stunden scheidet sich aus der mittlerweile schmutzig braun gewordenen Flüssigkeit das

Chlorhydrat des *p*-Chlorphenylamino-diphenylguanidins,
 $C_{19}H_{17}N_4Cl.HCl$,

in fast farblosen, zu Büscheln verwachsenen, kleinen Säulen ab; der Rest wird durch Aether gefällt. Die Ausbeute betrug 48 g. Das Salz löst sich ziemlich leicht in Alkohol, auch in warmem Wasser; es schmilzt bei 216°.

0.2061 g Sbst.: 0.1595 g AgCl.

$C_{19}H_{18}N_4Cl_2$. Ber. Cl 19.03. Gef. Cl 19.11.

Das

p-Chlorphenylamino-diphenylguanidin,
 $C_6H_4Cl.NH.NH.C(=N.C_6H_5).NH.C_6H_5$,

wird aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats als käsiger Niederschlag gefällt, der sich an der Luft röthlich färbt. Wir nahmen die Base mit Aether auf und versetzten den getrockneten und stark eingeeengten Auszug mit Petroläther, worauf schwach röthlich gefärbte Prismen auskrystallisirten. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und Aether, etwas weniger in Alkohol, fast unlöslich in Gasolin; aus Benzol-Petroläther nochmals gereinigt, erhielten wir sie vollkommen weiss mit dem Schmelzpunkt 154°. Die Verbindung krystallisirt wie die meisten Triarylaminoguanidine mit Benzol (bei der Analyse wurden 0.6 pCt. Stickstoff zu wenig gefunden). Da das Krystallbenzol sich durch Erhitzen nicht entfernen liess, ohne dass zugleich eine weitgehende Oxydation eintrat, lösten wir für die Analyse eine Probe in Aether und brachten sie durch Petroläther wieder zur Krystallisation; das jetzt erhaltene Product zeigte normale Zusammensetzung.

0.1648 g Sbst.: 24.5 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{19}H_{17}N_4Cl$. Ber. N 16.64. Gef. N 16.90.

Durch Behandeln mit Quecksilberoxyd in Alkohol wird vorstehendes Guanidin glatt zum

Chlorbenzolazo-phenylamino-phenylimino-methan,



oxydirt. Man kocht die alkoholische Lösung der Guanidinbase mit dem Oxyd, bis auf weiteren Zusatz eine Reduction des Letzteren nicht mehr zu beobachten ist. Aus der filtrirten Flüssigkeit schossen beim Erkalten blutrothe, feine, seidenglänzende Nadelchen an, die bei 155° schmolzen. Der Azokörper ist leicht löslich in Aether und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und ziemlich schwer in Gasolin; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit schmutzig violettrother Farbe, die bald in dunkelbraun umschlägt. Die Ausbeute betrug ca. 70 pCt. vom angewandten Guanidin.

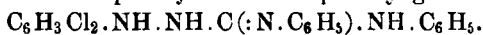
0.2148 g Sbst.: 0.5359 g CO_2 , 0.0894 g H_2O . — 0.1598 g Sbst.: 23.8 ccm N (16° , 747 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. C 68.16, H 4.48, N 16.74.

Gef. » 68.04, » 4.66, » 17.06.

Von wässriger Salzsäure wird die vorstehende Azoverbindung nur sehr schwer aufgenommen, auch erhält man keine farblose, sondern eine gelbbraune Lösung, die sich beim Erkalten trübt, also nicht nur lösliches Guanidinsalz enthält. Ganz glatt erreicht man die Umsetzung mit Salzsäure dagegen wieder in Alkohol; hierbei resultirt

2.4-Dichlorphenylamino-diphenylguanidin,



25 g der Monochlorazoverbindung wurden mit 50 g concentrirter, alkoholischer Salzsäure kurze Zeit auf $40-50^{\circ}$ erhitzt. Nach einigen Stunden hatte sich der Boden des Gefässes mit einer fast farblosen Krystallkruste überzogen, und der Rest des Salzes wurde wieder mittels Aether zur Abscheidung gebracht; schliesslich konnte auch beim Abdestilliren der Mutterlauge noch eine geringe Menge gewonnen werden. Ausbeute 22 g. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether erhält man das Chlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_2\cdot\text{HCl}$, in wasserhellen, glasglänzenden, schief abgeschnittenen, flachen Stäben; es schmilzt bei 242° unter Zersetzung, nachdem schon gegen 225° Dunkelfärbung zu beobachten ist. In Alkohol in der Wärme leicht löslich, schwer in Wasser.

0.2162 g Sbst.: 0.228 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl}_3$. Ber. Cl 26.10. Gef. Cl 26.04.

Aus dem salzsauren Salz wurde die Base wieder mit Ammoniak in Freiheit gesetzt und in Aether aufgenommen; sie fällt aus der concentrirten Lösung auf Zugabe von Petroläther in röthlichen Krystallen nieder. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus dem gleichen Lösungsmittel erhält man fast farblose, zu Drusen vereinigte Prismen vom Schmp. 125° . Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

0.1615 g Sbst.: 21.4 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{19}H_{16}N_4Cl_2$. Ber. N 15.09. Gef. N 15.09.

Mittels Quecksilberoxyd lässt sich das vorliegende Guanidin wiederum oxydiren zum

Dichlorbenzolazo-phenylamino-phenylimino-methan,

$C_6H_3Cl_2.N:N.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$.

Aus 15 g Guanidin erhielten wir 14 g des Oxydationsproductes; dasselbe bildet ein aus Nadelchen bestehendes, bronceglänzendes, braun-bordeauxrothes Pulver, das gegen 130° schmilzt und nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechende Monochlorverbindung zeigt.

0.1434 g Sbst.: 0.1135 g AgCl.

$C_{19}H_{14}N_4Cl_2$. Ber. Cl 19.21. Gef. Cl 19.5.

Einwirkung von Salzsäure.

Durch wässrige Salzsäure wird die Dichlorazoverbindung in eine schwarze, schmierige Masse verwandelt, die auch durch Kochen nicht in Lösung zu bringen ist. Wurde die Substanz dagegen mit der dreifachen Gewichtsmenge kalt gesättigter, alkoholischer Salzsäure übergossen, so löste sie sich bald mit dunkelrothbrauner Farbe auf. Da auch nach längerem Stehen eine Krystallisation nicht erfolgte, wurde die Lösung mit Aether versetzt; nunmehr fiel ein schmutziggrotes, krystallinisches Pulver aus, in welchem nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether das Chlorhydrat des Dichlorphenylamino-diphenylguanidins wiedererkannt wurde; auch lieferte das Salz die oben beschriebene Base vom Schmp. 125°. Die Ausbeute betrug nur etwa $\frac{1}{3}$ der angewandten Azoverbindung.

Bei einem weiteren Versuch konnten wir aus der salzsauren Lösung des Farbstoffs, nachdem dieselbe 6 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, durch vorsichtige, fractionirte Fällung mit Aether zunächst ein Salz isoliren, das sich als Anilinchlorhydrat erwies, in zweiter Linie kam das salzsaure Salz des Dichlorguanidins zur Abscheidung. Beim Abdestilliren der Mutterlauge hinterblieb schliesslich eine schwarze, schmierige Masse, in der das eingangs erwähnte Chlorirungsproduct des Azokörpers enthalten sein muss. Weitere Versuche, die mit Salzsäure-gesättigtem Eisessig angestellt wurden, zeigten, dass die Säure in diesem Solvens in der Kälte überhaupt nicht auf den Farbstoff einwirkt; eine Reaction trat erst bei 100° ein, aber auch hier konnte aus der Reaktionsmasse in krystallisirter Form wiederum nur das Dichlorguanidinderivat isolirt werden.