

einem mit Schwefelsäure und Kalistücken beschickten Exsiccator wurde die Verbindung nach Zugabe von Wasser und einigen Tropfen Chloroform mit Natronlauge titriert.

0.3008 g Sbst.: 8.91 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.2666 g Sbst.: 7.70 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{23}H_{17}N.HCl$. Ber. HCl 10.61. Gef. HCl 10.80, 10.53.

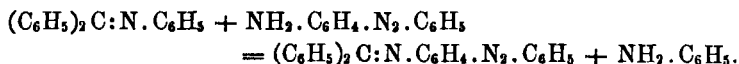
Bei längerem Stehen verliert das Salz allmählich Chlorwasserstoff. (Nach 3 Tagen HCl 9.74, nach 1 Woche 4.3). In Alkohol löst sich das Salz sehr leicht und mit blauer Fluorescenz, während das freie Triphenyl-pyridin in Alkohol schwer löslich ist und seine Lösungen nicht fluorescieren. Auch in konz. Schwefelsäure löst sich das Salz rasch mit starker Fluorescenz unter Chlorwasserstoff-Entwicklung.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität, Juli 1919.

46. G. Reddellien: Über Kondensationsprodukte von *p*-Amino-azobenzol mit Ketonen und Aldehyden.

(Eingegangen am 14. Januar 1920.)

Kondensationsprodukte von Ketonen mit *p*-Amino-azobenzol sind bisher nicht bekannt. Erhitzt man Benzophenon mit Amino-azobenzol auf höhere Temperatur, so tritt kaum Reaktion ein, auch nicht bei Zugabe von Bromwasserstoffsäure. Wendet man jedoch statt des Benzophenons das leicht erhältliche Benzophenon-anil¹⁾ an, so verläuft die Reaktion sehr glatt, besonders wenn man etwas bromwasserstoffsaures Amino-azobenzol hinzugibt. Man muß nur dafür sorgen, daß das entsprechende Anilin leicht abdestilliert, was durch Arbeiten im Vakuum bei 180° leicht erreicht wird:



Die entstehende Verbindung, das [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-azobenzol, Schmp. 123°, ist eine prächtig krystallisierende, orangegelbe Substanz von starkem Dichroismus. Ganz analog wurde aus Fluoren-anil das [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-azobenzol [(Fluorenyliden-*p*-amino]-azobenzol) gewonnen, Schmp. 141—142°, orangefarbene Nadeln, ebenfalls stark dichroitisch.

Von Interesse war die Salzbildung dieser Substanzen. Das [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-azobenzol $(C_6H_5)_2C:N.C_6H_4.N_2.C_6H_5$ enthält kein bewegliches Wasserstoffatom. Eine Umlagerung wie beim

¹⁾ B. 46, 2718 [1913].

Amino-azobenzol¹⁾ ist nicht denkbar, doch konnte die Salzbildung an der C:N-Gruppe, analog wie bei den Keton-anilen²⁾, mit einer Halochromie-Erscheinung verknüpft sein. In der Tat bildet der orangegelbe Körper ein orangerotes salzsaures Salz mit 1 Mol. HCl und ein tiefer rotes Salz mit 2 Mol. HCl. Beide Salze sind aber sehr unbeständig. Durch Spuren von Feuchtigkeit werden sie rasch in salzsaures Amino-azobenzol und Benzophenon zerlegt. Zweifellos befindet sich das Säuremolekül am Stickstoff der C:N-Gruppe und nicht an der N:N-Gruppe, da letztere erfahrungsgemäß³⁾ in den Azokörpern viel weniger basisch ist als die C:N-Gruppe. Auch bei den einfachen Anilen⁴⁾, z. B. beim Benzophenon-naphthil, wurden tiefer farbige Salze mit 2 Mol. HCl beobachtet.

Zum Vergleich wurden noch einige Aldehyd-*p*-amino-azobenzole hergestellt: [Cinnamyliden-amino]-azobenzol, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, orangegelbe Blättchen, Schmp. 137—138°, [(*p*-Dimethylamino-benzal)-amino]-azobenzol, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, orangegelbe Schuppen, Schmp. 174—175°, {[(Bis-*p*-dimethylamino-phenyl)-methyl]-amino}-azobenzol, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, orangerote Nadeln, Schmp. 232—233°. Die Halochromie-Erscheinungen beim Auflösen in konz. Schwefelsäure zeigt folgende kleine Übersicht.

| | Farbe der Substanz | Farbe d. Lösung in konz. H_2SO_4 |
|---|-----------------------|---------------------------------------|
| 1. Benzal-[amino-azobenzol] ⁵⁾ | orangegelb | orangerot |
| 2. Cinnamyliden-[amino-azobenzol] | orangegelb | purpurrot |
| 3. Diphenylmethyl-[amino-azobenzol] | orangegelb | orangerot |
| 4. Fluorenyliden-[amino-azobenzol] | orange | zinnberrot |
| 5. [<i>p</i> -Dimethylamino-benzal]-[amino-azobenzol] | orangegelb | orangegelb |
| 6. [Bis- <i>p</i> -dimethylamino-phenyl-methyl]- [amino-azobenzol] | orange | orange |

Es ist ersichtlich, daß die Halochromie sich bedeutend verstärkt, wenn die C:N-Gruppe mit einer benachbarten C:C-Gruppe konjugiert ist, wie beim [Cinnamyliden-amino]-azobenzol, eine Erscheinung, die bei ungesättigten Anilen und auch bei Ketonen sich ganz ähnlich wieder findet. In analoger Weise ist auch das salzsaure Salz durch die konjugierte C:C-Gruppe viel beständiger geworden. Das orangerote [Cinnamyliden-amino]-azobenzol-Hydrochlorid wird durch Wasser erst

¹⁾ Thiele, B. 36, 3965 [1903]; Hantzsch und Hilscher, B. 41, 1188 [1908]; Hantzsch, B. 46, 1543 [1913]; 48, 167 [1915].

²⁾ B. 47, 1355 [1914]. ³⁾ Vergl. J. pr. [2] 91, 210 [1915].

⁴⁾ B. 47, 1363 [1914].

⁵⁾ Berju, B. 17, 1403 [1884]; Eibner, A. 329, 221 [1903].

langsam hydrolysiert, während das [Benzal-amino]-azobenzol schon durch Spuren von Feuchtigkeit zersetzt wird. In obiger Übersicht zeigen die Substanzen 5. und 6. keine erkennbare Halochromie. Dies ist auffallend, da die sehr ähnliche gelbe Phenyl-auramin-Base, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, rote Salze bildet, eine Erscheinung, die durch Halochromie gedeutet wurde¹⁾. Die Ursache hierfür wird in der geringeren Basizität des Amino-azobenzol-Restes $>\text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zu suchen sein gegenüber dem Anil-Rest $>\text{C}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ganz analog wie Amino-azobenzol weniger basisch ist als Anilin. Infolgedessen könnte z. B. beim [(Dimethylamino-benzal)-amino]-azobenzol die Salz-bildung auch an einer der Dimethyl-amino-Gruppen erfolgen und würde dann keine Halochromie hervorrufen.

Versuche.

1. [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-azobenzol. 5.2 g Benzophenon-anil²⁾, 4 g *p*-Amino-azobenzol und einige Kryställchen bromwasserstoffsäures Amino-azobenzol wurden im Anschütz-Kolben im Vakuum von 15 mm im Metallbade erhitzt. Bei 170–180° trat lebhafte Reaktion ein und es destillierte 1.8 g Anilin über (Theorie 1.9 g). Es wurde noch bis auf 230° erhitzt, im ganzen 20–30 Minuten. Der erkaltete Rückstand wurde in Chloroform gelöst, vom bromwasserstoffsäuren Salz abfiltriert, das Chloroform verjagt und der Rückstand noch warm mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt. Meistens tritt rasche Krystallisation der gesuchten Verbindung ein. Bleibt sie aus, so verjagt man den Alkohol und destilliert den Rückstand im Vakuum. Bei ca. 340° (Thermometer im Metallbad) geht in der Regel alles auf einmal über und erstarrt zu einem roten Lack, der in Berührung mit Alkohol sich zu schön ausgebildeten orangegelben Krystallen verwandelt. Ausbeute 6 g. Schmp. 123°.

0.1262 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.2079 g Sbst.: 21.55 ccm (19°, 752 mm). — 0.2621 g Sbst.: 26.90 ccm N (19°, 752 mm).

C₂₅H₁₉N₃. Ber. C 83.06, H 5.30, N 12.62.

Gef. » 82.86, » 5.32, » 11.99, 11.87.

Das [(Diphenyl-methylen)-amino]-azobenzol bildet derbe, große, orangegelbe Krystalle von prächtigem Dichroismus nach Rot. Man beobachtet zuweilen 2 verschiedene Krystallformen: Große, hellere, gestreifte Platten und kleinere, dunklere, eng verwachsene Prismen. Beide zeigen gleichen Schmelzpunkt. Beim öfteren Umkrystallisieren aus Alkohol (oder Methylalkohol) verschwindet die hellere Form auf Kosten der dunkleren.

¹⁾ Semper, A. 881, 245 [1911].

²⁾ B. 46, 2720 [1913].

Das [(Diphenyl-methylen)-amino]-azobenzol ist in Alkohol schwer, in Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich. Durch verdünnte und konz. Salzsäure wird es beim Kochen nur langsam zersetzt unter Abscheidung von salzsaurem Amino-azobenzol. In der erhaltenen Flüssigkeit lassen sich abgeschiedene Öltröpfchen durch Impfpfrobe als Benzophenon erkennen. Rascher vollzieht sich die Zersetzung in alkoholischer Salzsäure.

2. [Fluorenyliden-*p*-amino]-azobenzol. 4 g Fluorenon-anil¹⁾ und 3.1 g *p*-Amino-azobenzol und ein wenig Amino-azobenzol-Hydrobromid wurden im Anschütz-Kolben bei 12 mm Druck erhitzt. Schon bei 140° siedet lebhaft Anilin über. Es wurde noch bis auf 190° erhitzt, insgesamt 20 Minuten. Das überdestillierte, etwas rötlich gefärbte Anilin wog 1.3 g (Theorie 1.4 g). Die Schmelze erstarrt zu einem purpurroten Lack, der in Berührung mit Methylalkohol rasch Krystalle ansetzt. Das Ganze wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Es scheiden sich orangefarbene, feine Nadeln aus. Schmp. 141—142°. Ausbeute 3.5—4 g.

0.2545 g Sbst.: 26.60 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{23}H_{17}N_2$. Ber. N 11.70. Gef. N 11.96.

Das [Fluorenyliden-amino]-azobenzol bildet zentimeterlange, feine Nadeln von prächtigem Dichroismus, goldgelb und rot schimmernd, besonders schön aus Alkohol krystallisierend, wobei sich schillernde Rosetten bilden. Es ist in Alkohol ziemlich schwer, in Eisessig mäßig, in Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich. Durch siedende Salzsäure wird es nur langsam in die Komponenten gespalten.

3. [Cinnamyliden-*p*-amino]-azobenzol. 2 g Zimtaldehyd, 3 g *p*-Amino-azobenzol und 100 ccm Alkohol wurden 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen krystallisieren prächtige orangegelbe, dichroitische Blättchen. Ausbeute 4 g. Schmp. 137—138°.

0.1681 g Sbst.: 0.4980 g CO_2 , 0.0861 g H_2O .

$C_{21}H_{17}N_2$. Ber. C 80.98, H 5.51.

Gef. » 80.80, » 5.73.

4. [(*p'*-Dimethylamino-benzal)-*p*-amino]-azobenzol. 3 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 4 g *p*-Amino-azobenzol wurden in Alkohol gelöst und $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Beim Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit orangegelben, sehr kleinen Kryställchen. Schmp. 174—175°.

0.2144 g Sbst.: 31.6 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{21}H_{20}N_4$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.20.

5. [Bis-(*p*-dimethylamino-phenyl)-methylen]-[*p*-amino-azobenzol]. 5.3 g Auramin-Base und 4 g *p*-Amino-azobenzol wurden

¹⁾ B. 46, 2721 [1913].

unter Zutatz von etwas bromwasserstoffsaurem Amino-azobenzol $\frac{3}{4}$ Stunden auf 180° erhitzt, wobei anfangs eine lebhafte Ammoniak-Entwicklung eintrat. Die erkaltete Schmelze läßt sich gut aus Pyridin oder aus Nitro-benzol umkrystallisieren, kleinere Mengen aus Alkohol. Orangefarbene, feine Nadeln. Schmp. $232-233^\circ$.

0.1981 g Sbst.: 26.8 ccm N (18° , 753 mm).

$C_{21}H_{17}N_3$. Ber. N 15.66. Gef. N 15.72.

6. Salzbildung. Die Salze der *p*-Amino-azobenzol-Verbindungen wurden hergestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die benzolischen Lösungen. Die Salze fielen sofort in krystallinisch pulveriger Form aus, meist orangerot. Mit Ausnahme des Cinnamyliden-amino-azobenzol-hydrochlorids trat nach einigen Stunden auch in den fest verschlossenen Gefäßen Dunkelfärbung auf. Nach 24 Stunden waren sie blau-schwarz metallisch glänzend geworden, durch teilweise Bildung von salzsaurem Amino-azobenzol, mußten also durch Spuren von Feuchtigkeit zersetzt sein. Auch die frisch hergestellten, im getrockneten Luftstrom¹⁾ filtrierten Präparate zersetzten sich im Exsiccator rasch unter Dunkelfärbung. Immerhin konnte nachgewiesen werden, daß die frisch hergestellten, noch feuchten Präparate durch Wasser unter Aufhellung in die ursprünglichen Verbindungen und Salzsäure gespalten wurden. Einigermäßen sichere Resultate wurden erhalten bei

a) [Cinnamyliden-*p*-amino]-azobenzol-Hydrochlorid. Orangefarbenes krystallinisches Pulver. Hält sich 24 Stunden unverändert im Exsiccator.

0.2702 g Sbst.: 8.16 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.1375 g Sbst.: 3.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{21}H_{17}N_3$, HCl. Ber. HCl 10.66. Gef. HCl 11.01, 10.48.

b) [(Diphenyl-methylen)-*p*-amino]-azobenzol-Hydrochlorid. Samtrottes krystallinisches Pulver; zersetzt sich bald unter Dunkelfärbung.

0.1707 g Sbst.: 6.96 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.4140 g Sbst.: 16.70 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{25}H_{19}N_3$, 2 HCl. Ber. HCl 16.80. Gef. HCl 14.87, 14.77.

Anfangs, beim ersten Einleiten des Salzsäuregases in die Benzollösung, bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, offenbar das Monochlor Hydrat. Es wird aber rasch dunkler und konnte in einheitlicher Form nicht isoliert werden.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität, Juli 1919.

¹⁾ Ch.-Z. 41, 580 [1917].