

Das Piperin ist daher als der wesentlichste, physiologisch wirksame Bestandteil der indischen Pfefferarten anzusehen; das Auftreten des Pfeffer-Geschmacks ist abhängig von der Verteilungsform des Piperins und seiner Verteilung in gewissen kolloiden Medien⁸).

5 g Piperin (von Dr. Th. Schuchardt, G. m. b. H., Görlitz) wurden in 15 ccm heißem absol. Benzol gelöst und unter Schütteln und Abkühlen mit 3 g Zinn-tetrabromid ($< \frac{1}{2}$ Mol.) in 5 ccm absol. Benzol versetzt. Bei dieser Arbeitsweise erhält man die Molekülverbindung sofort in Form eines feinen, kanariengelben, krystallinen Niederschlages. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit absol. Benzol und Äther gründlich gewaschen und getrocknet. Die Additionsverbindung besitzt ausgesprochenen Pfeffer-Geschmack. Darauf wurde die Molekülverbindung durch Erhitzen mit 10-proz. Ammoniak zerlegt. Das abfiltrierte, mit Wasser gründlich gewaschene Gel schmeckt scharf nach Pfeffer; auch nach dem Trocknen bei 100° bleibt der starke Pfeffer-Geschmack erhalten. Dieses staubfeine Pulver reizt die Schleimhäute (auch die Augen) außerordentlich stark. Nunmehr wurde das getrocknete Pulver mit siedendem Alkohol ausgezogen. Während die alkohol. Lösung außerordentlich stechend schmeckt, besitzen die daraus erhaltenen Piperin-Krystalle nur geringen Pfeffer-Geschmack. Diese Reinigungsoperation wurde 5-mal wiederholt; die physiologische Wirkung der einzelnen Präparate war stets die gleiche. Der Pfeffer-Geschmack läßt sich also nicht entfernen, woraus zu schließen ist, daß dieser dem Piperin selbst eigentümlich ist und in Verdünnung mit gewissen Medien in charakteristischer Weise hervortritt.

179. D. Vorländer und Ernst Wolferts: Über Hydrochloride der *p*-Amino-azoverbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 27. März 1923.)

In mehreren älteren Abhandlungen über Amino- und Ammonium-azoverbindungen¹) wurde zu beweisen versucht, daß die Färbungen mit Säuren durch den molekularen Additionsvorgang hervorgerufen werden und nicht durch die »Salzbildung«. Die Ammonium-Ionen können nicht Träger der Farbe sein, weil die quartären Azoammonium-Ionen kaum die Farbe der Stammsubstanz, des Azobenzols, haben.

Änderungen in der Struktur, besonders der Übergang in Chinon-Formen sind experimentell schwieriger zu fassen. Die folgenden Versuche haben wir begonnen, um in dem Hydrochlorid des *p*-Dimethylamino-azobenzols der chinoiden Formel $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ entsprechend das vermeintliche NH durch Nitrosierung oder Acylierung nachzuweisen. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß das Hydrochlorid, welches man aus einer Lösung von Dimethylamino-azobenzol in Acetylchlorid oder Benzoylchlorid gewinnt — Acetylchlorid gibt auch ohne Chlorwasserstoff-Zusatz ein Hydrochlorid — verschieden ist von dem gewöhnlichen, aus wäßriger Salzsäure krystallisierten Hydrochlorid. Doch ergab sich, daß diese Verschiedenheit

⁸ Über Molekülverbindungen des Chavicins liegen keine Angaben vor. Diese könnten vielleicht für die Reindarstellung des Chavicins aus dem Pfefferharz von Bedeutung sein.

¹ B. 36, 1486 [1903]; Z. Ang. 1903, 840; B. 37, 1648 [1904]; A. 345, 303 [1905]; Ch. Z. 1907, 922. Zu ähnlichen Resultaten gelangten viel später auch Baly und Hampson, C. 1914, I 1870, 1915, I 1059.

nichts mit der Acylierung zu tun hat, die auch unter diesen Bedingungen ausbleibt. Vielmehr beruht der Unterschied auf der veränderlichen Zusammensetzung des Hydrochlorids, das aus wäßriger Lösung Krystallwasser aufnimmt und dann etwa 60° niedriger schmilzt als das wasserfreie Hydrochlorid aus Acetylchlorid.

Dimethylamino azobenzol bildet eine lange Reihe von Addukten mit Chlorwasserstoff, von denen trotz des umfangreichen Schrifttums über den Indicator nur sehr wenige bekannt sind²⁾. Wir fanden folgende Verbindungen:

1. wasserfreies Monohydrochlorid aus absol. ätherischer Lösung und der äquiv. Menge Chlorwasserstoff; dunkel rotviolette Krystalle; Schmp. 168—174° (gewöhnlich ohne Gasentwicklung), vielleicht identisch damit: dunkel schwarz bis braunrote Krystalle, dargestellt durch Überleiten von trockner Luft über krystallwasser-haltiges Hydrochlorid oder über Bishydrochlorid bei 60–90°; Schmp. 162—167°; Zersetzung unter Aufschäumung gegen 173°;

2. wasserfreies Bishydrochlorid, hellrotes bzw. rotes Krystallpulver, dargestellt durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über die wasserfreien bzw. chloroform- und benzol-haltigen Monohydrochloride bei Zimmertemperatur; Schmp. etwa 162°; Aufschäumen gegen 173°; vielleicht identisch damit ist das violette Bishydrochlorid aus pulverisiertem Dimethylamino-azobenzol und Chlorwasserstoffgas.

3. Mischungen von 1. und 2. oder 1½-fach-Hydrochlorid, rote nadelige Büschel aus mit Chlorwasserstoff gesättigter absol. ätherischer Lösung oder aus Petroläther. Schmp. gegen 172°.

4. wasserfreie Polyhydrochloride, bräunlich-gelbe Krystallpulver bei tieferer Temperatur (–60–75°) mit trockenem Chlorwasserstoff;

5. krystallwasser-haltige Hydrochloride; a) Monohydrochlorid + 1H₂O; purpurrote Nadeln mit blauvioletter Oberflächenfarbe aus verd. Salzsäure; Schmp. 95–105°; Aufschäumen bei etwa 115°; b) dunkelrote Blättchen (mit rechtwinkligen Kanten mit blauer Oberflächenfarbe aus konz. Salzsäure (spez. Gew. 1.1); Schmp. etwa 60°; Zersetzung bei etwa 90°; wahrscheinlich Bishydrochlorid; krystallwasser-reicher als a);

6. Monohydrochlorid + 1 Krystall-Benzol; glänzende, rote Blättchen aus Benzol-Lösung + HCl; verliert den Glanz oberhalb 100° (Benzol entweicht); Schmp. gegen 165° unter Zersetzung;

7. Monohydrochlorid + 1 Krystall-Chloroform; glänzende rote Nadeln mit blauvioletter Oberflächenfarbe aus Chloroform-Lösung + HCl; verliert das CHCl₃ oberhalb 90–100°; Schmp. etwa 166°; Zersetzung unter Aufschäumen (nicht immer bei etwa 175°; außer diesem ist noch ein anderes chloroform-haltiges Hydrochlorid (aus Wasser?), hat es aber nicht analysiert. Hantzsch und Hilscher

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte ändern sich stark mit der Vorgeschichte der Präparate und mit der Dauer des Erhitzens; sie sind gleichwohl charakteristisch, auch durch die einige Grade oberhalb des Schmelzens eintretende plötzliche Zersetzung unter Gasentwicklung.

²⁾ Grieb, B. 10, 528 [1877], erwähnt ein in Nadeln krystallisierendes Hydrochlorid (aus Wasser?), hat es aber nicht analysiert. Hantzsch und Hilscher stellten mehrere Säure-Addukte dar, darunter auch ein Monohydrochlorid wahrscheinlich wasserfrei aus Äther, B. 41, 1180 [1908]. Ein Bishydrochlorid erhielten Vorländer und Logothetis, B. 37, 1648 [1904]; Logothetis (Dissertat., Halle 1904), bei Zimmertemperatur aus pulverisiertem Dimethylamino-azobenzol und Chlorwasserstoff. Dasselbe, vielleicht schon vermischt mit Trishydrochlorid beschreibt Korczynski als violettes Pulver, B. 41, 4380 [1908]. Die gelben Polyhydrochloride haben Vorländer und Tubandt bei –76° aufgefunden, B. 37, 1648 [1904].

Übersehen hat man bisher den Krystallwasser-Gehalt des gewöhnlichen, aus Salzsäure gewonnenen Hydrochlorids, und höchst eigenartig ist die Fähigkeit des Monohydrochlorids zur Aufnahme von Krystall Benzol und Krystall-Chloroform. (Amino-azobenzol-Hydrochlorid verbindet sich unter den gleichen Bedingungen nicht mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln.) Hier tritt anscheinend ein Zusammenhang zwischen der Additionsfähigkeit und der Löslichkeit zu Tage: das Hydrochlorid des Dimethylamino-azobenzols ist gerade in denjenigen Mitteln am löslichsten, mit denen es sich auch verbindet.

Bezüglich der Farbe ist die Änderung beim Übergang vom schwarz-violetten Mono- zum roten bzw. hellroten Bishydrochlorid bemerkenswert, die ähnlich, aber abgeschwächt auch bei der Addition von Chloroform und Benzol (weniger bei Wasser sichtbar wird. Man kann diese verschiedenen Monohydrochloride mit dem Bishydrochlorid zusammenstellen und 1 HCl des letzteren durch je 1 anderes Molekül (H_2O , C_6H_6 , CHCl_3) ersetzen. Wasser, Benzol und Chloroform haften verhältnismäßig recht fest am Dimethylamino-azobenzol-Hydrochlorid und in ähnlicher Weise ist die Neigung zur Aufnahme von $1\frac{1}{2}$ —2 Mol. Chlorwasserstoff innerhalb weiter Temperaturgrenzen, $+5$ bis $+30^\circ$, so stark entwickelt, daß die Darstellung eines wasserfreien Monohydrochlorids bei Überschreitung der äquivalenten Menge HCl mißlingt. Die erste Stufe der Addition zum angeblichen Chinon tritt in keiner Weise hervor. Das Dimethylamino-azobenzol addiert 1, $1\frac{1}{2}$, 2 und mehr Mole HCl mit sinkender Temperatur und zunehmender Menge HCl, und dabei wandert die Farbe von rotviolett zu rot, hellrot und schließlich zu bräunlich gelb (in den Polyhydrochloriden). Unserem roten Bishydrochlorid entspricht das »blutrote« Bisnitrat von Casale³⁾ und wahrscheinlich das 2-fach saure Sulfat von Hantzsch⁴⁾.

Noch deutlicher wird der Farbumschlag vom Mono- zum Bishydrochlorid beim *p*-Dimethylamino-*p'*-methoxy-azobenzol (aus *p*-Anisidin $+\text{HNO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Hier sieht das Monohydrochlorid blau (bis blauviolett) und das Bishydrochlorid gelbrot aus; man kann den Übergang leicht mit wäßriger Salzsäure verschiedener Stärke herbeiführen und durch Verdünnung mit Wasser oder durch Erwärmung rückgängig machen⁵⁾; der Versuch eignet sich zur Demonstration. Der Chlorwasserstoff haftet im übrigen weniger fest als am nicht methoxylierten Dimethylamino-azobenzol; doch haben wir die verschiedenen Hydrochloride zur Analyse bringen können.

Das *p, p'*-Tetramethyldiamino-azobenzol gleicht ganz auffallend trotz der zweiten Aminogruppe dem *p*-methoxylierten Aminoazokörper; es bildet ein blaues Monohydrochlorid und ein rotes Bishydrochlorid — ohne Krystall-Lösungsmittel —; beide erleiden leicht Addenden-Dissoziation unter Abscheidung des freien Amins. Bei Zimmertemperatur nimmt das rote Bishydrochlorid weiterhin Chlorwasserstoff auf; dabei wird die rote Farbe nur wenig blasser.

Jene blauen und roten Salze sind demnach keine Isomeren; auch beruht die Verschiedenheit der Farbe nicht auf etwa gebundenem Lösungsmittel. Die Existenz von Mono- und Bishydrochlorid des Tetramethyldiamino-

³⁾ C. 1916, I 606.

⁴⁾ B. 41, 1180 [1908].

⁵⁾ Ähnliche Versuche haben inzwischen auch Hewitt und Thomas veröffentlicht, C. 1909, II 978.

azobenzols hat inzwischen Kehrman⁶⁾ aus dem spektroskopischen Verhalten der Lösungen abgeleitet, die Addukte aber wohl nicht isoliert.

Alle diese Tatsachen sprechen gegen die Chinon-Theorie, auch in der besonderen Form, daß man sagt: nicht das eigentliche Chinon-Molekül bestimmter Struktur liegt in den Monohydrochloriden der Amino-azoverbindungen vor, sondern nur ein vorgebildetes, virtuelles Chinon, an welchem das eine HCl-Molekül mit sogenannten Nebervalenzen haftet. Wir sehen auch bei einer solchen Annahme keinen Grund für den Sprung und Farbumschlag vom Mono- zum Bishydrochlorid; hierbei müßte nochmals eine »chinoide« Umformung stattfinden, für welche die Strukturformeln keine Möglichkeit bieten.

Nimmt man an, das zweite Mol. HCl säße bei dem Methoxy-amino-azobenzol an der Methoxygruppe und entsprechend beim Diamino-azobenzol an der zweiten $N(CH_3)_2$ -Gruppe, so ist dem entgegenzuhalten, daß das Dimethylamino-azobenzol selbst (also ohne solche Gruppen in *p*-Stellung) sich fast ebenso verhält wie jene *p*-substituierten Abkömmlinge. Will man das HCl-Mol. an den Stickstoff der Azogruppe setzen, so wird man die Untersuchung von R. Scholl und Escales (B. 30, 3135 [1897]) anführen, die schon im Jahre 1897 nachgewiesen haben, daß auch Dimethylanilin recht leicht 2 Mol. HCl aufnimmt. Somit sind Azogruppen und Substituenten zwar von Einfluß auf Farbe und Haltbarkeit der Addukte, aber eine eigentliche bestimmte Bindestelle geben sie nicht her.

Beschreibung der Versuche.

p-Dimethylamino-azobenzol

(im Folgenden kurz Dimethol genannt).

Monohydrochlorid + $1H_2O$ aus verd. Salzsäure.

Wenn man 15 g Dimethol in 200 ccm heißer verd. Salzsäure (spez. Gew. 1.06) löst und das Hydrochlorid beim Erkalten des Filtrats auskristallisieren läßt, so erscheint es in purpurroten Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe; in dichter Masse sieht es braunviolett aus. Die Krystalle sind an der trocknen Luft ziemlich beständig und geben beim Trocknen im Exsiccator über Chlorcalcium kaum Wasser oder Chlorwasserstoff ab. Schmp. 90–105°; bei 115–120° schäumt die Masse im Röhrchen hoch. Beim Kochen und Destillieren mit Toluol gehen Wassertropfen über; es enthält Krystallwasser.

$C_{14}H_{15}N_3$, HCl + H_2O . Ber. HCl 13.1. Gef. HCl 12.6–13.0.

Um das Krystallwasser zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge Hydrochlorid im mit P_2O_5 u. a. getrockneten, von CO_2 befreiten Luftstrom auf 80–90° erwärmt und das Gasgemisch durch ein gewogenes Rohr mit reinem Ätzkali geleitet. Aus der Gewichts Differenz ergibt sich unter Berücksichtigung des im Kali bestimmten Chlorwasserstoffs ungefähr der Wassergehalt: gef. 9%, ber. 7% für $1H_2O$.

Die Bestimmung ist nur annähernd richtig, weil ein kleiner Teil des Dimethols sich zersetzt. Die Menge des bei dem Versuch mitgerissenen Chlorwasserstoffs ist gering. Der schwarze Rückstand enthält 12.4% HCl und hat den Schmp. des wasserfreien Monohydrochlorids 160–168°, Zersetzung und Aufschäumen bei etwa 174°.

Eine colorimetrische Bestimmung des im H_2O -haltigen Hydrochlorid vorhandenen Dimethols (in verd. alkohol.-wäßriger salzsaurer Lösung) ergab 81.5 und 79%, berechnet 80.5% $C_{14}H_{15}N_3$.

⁶⁾ B. 50, 870 [1917].

Dasselbe H_2O -haltige Hydrochlorid erhält man durch Umkrystallisieren des aus Äther gewonnenen Hydrochlorids (mit 18% HCl) aus verd. wäßriger Salzsäure; gef. 12.8, 12.6% HCl .

Hydrochlorid aus wäßriger Salzsäure (spez. Gew. 1.13).

Dieses Hydrochlorid bildet beim Auskrystallisieren von 25 g Dimethol aus der heißen Salzsäure (300 ccm) schmale Blättchen mit rechtwinkligen Kanten, in der Farbe dem Monohydrochlorid ähnlich, dunkelrot mit blauer Oberflächenfarbe, in dichter Masse schwarzviolett. Nach 2-tägigem Trocknen im Exsiccator über konz. H_2SO_4 Schmp. 55–60°; Zersetzung gegen 92° unter Aufschäumen. Die Destillation mit Toluol zeigt viel Krystallwasser an.

Die Verbindung verliert im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Monohydrochlorid (+1 H_2O) im Exsiccator über CaCl_2 dauernd einen Teil ihres Wassers und Chlorwasserstoffs, und sie verwittert dabei. Nach 2–3-tägigem Trocknen enthielten die noch unverwitterten Blättchen 18–19% HCl und 14–16% H_2O , was etwa einem Bishydrochlorid mit 3 oder 4 Mol. H_2O entsprechen könnte. An Dimethol ergab sich 60 und 59%; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ 60.8% $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Bestimmt man das relative Gewicht von $\text{HCl}:\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (titrimetrisch und colorimetrisch), so erhält man etwa $2\text{HCl}:1\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$.

Der Rückstand nach dem Überleiten von trockener Luft bei 80–85° enthält 13.8% HCl wie das wasserfreie Monohydrochlorid und färbt sich beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff hellrot unter Bildung des wasserfreien Bishydrochlorids (gef. 23.5, ber. 24.2% HCl).

Hydrochloride aus wasserfreiem Äther

enthalten keinen Krystall-Äther. Das wasserfreie Monohydrochlorid entsteht beim Vermischen äquimolekularer Lösungen von Dimethol in Äther mit trockenem Chlorwasserstoff in Äther (10 ccm = 0.61 g HCl) bei Zimmertemperatur oder bei 0°. Schwer lösliche, dunkel rot-violette Krystalle fallen sofort aus.

Nach 2–3-stündigem Stehen abfiltriert; nach 3 Stdn. bzw. nach 1 Tag im Exsiccator über konz. H_2SO_4 analysiert: Das Dimethol wurde bestimmt durch Zerlegen des Hydrochlorids mit wäßriger Alkalilauge (oder Ammoniak). Filtrieren, Waschen (mit Eiswasser) auf gewogenem Filter, Trocknen im Exsiccator.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$, HCl .	Ber. HCl 13.9,	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$ 86.
	Gef. » 12.3, 13.0, 13.1,	» 84, 84.

Auch bei der Einwirkung von nur $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ Mol. HCl bildet sich hauptsächlich das Monohydrochlorid (gef. HCl 12.1, 11.9; $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$ 85 und 83%), doch bestehen die Niederschläge anfangs bei der Fällung aus Gemischen von dunkleren und helleren Krystallen.

Das Monohydrochlorid schmilzt bei 168–174°, gewöhnlich ohne aufzuschäumen; Zersetzung erfolgt gegen 230°⁷⁾. Es hat große Neigung, weiterhin Chlorwasserstoff zu addieren. Bringt man Dimethol in absol. ätherischer Lösung mit 2 und mit 3 Mol. HCl zusammen, so wird der krystalline Niederschlag des Hydrochlorids mehr und mehr hellrot; auch nach dem Trocknen im Exsiccator (4–5 Tage) bleibt die Farbe bestehen, und das genau so wie oben behandelte Hydrochlorid enthält etwa $1\frac{1}{4}$ – $1\frac{1}{2}$ Mol. HCl .

Bei Zusatz von 2 HCl :	gef. HCl 14.7, 15.0.
» » » 3 HCl :	» » 15.5, 15.3, 16.5.

⁷⁾ Hierin unterscheidet es sich von dem durch Entwässerung des krystallwasserhaltigen Monohydrochlorids gewonnenen Präparat; doch mögen sie beide gleichwohl identisch sein; denn die Erscheinung des Aufschäumens ist von der Art des Erhitzens und von anderen noch unbekannten Einflüssen abhängig.

Wir würden diese Hydrochloride für Gemische des hellroten Bishydrochlorids mit dem dunklen Monohydrochlorid halten, wenn nicht aus der mit trockenem HCl gesättigten Lösung von Dimethol (20 g) in absol. Äther (750 ccm) bei Zimmertemperatur ein ziemlich einheitlich in filzigen, nadeligen Büscheln krystallisierendes Hydrochlorid ausfiele, welches eine auffallend konstante Zusammensetzung hat und recht beständig ist, Schmp. 163—169°. Nach 5-tägigem Stehen über konz. H_2SO_4 liegt der Schmp. gegen 172° (kein Aufschäumen); gef. 17.5—18.0% HCl; $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$ 80%; nach 9-stündigem Erhitzen im Salzbad auf 105° (unter Feuchtigkeits-Abschluß) enthält es immer noch 16.5% HCl. Es verändert in der Hitze seine Form: glänzende rote, prismatische Kryställchen sublimieren; an Gewicht verliert es dabei nur 2%. Während wochenlangen Stehens im Exsiccator nimmt es dauernd an Gewicht ab, unter Verlust von HCl. Der Schmp. bleibt lange Zeit ziemlich unverändert. Beim Umkrystallisieren aus verd. wäßriger Salzsäure bildet sich das bei 98—100° schmelzende, 1- H_2O -haltige Monohydrochlorid (gef. 12.8% HCl), beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff das wasserfreie Bishydrochlorid.

Hydrochlorid aus Petroläther.

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Petroläther-Lösung vom Dimethol entsteht sofort ein pulveriger, roter Niederschlag, der sich bei weiterem Einleiten von überschüssigem HCl und nach 1—2-tägigem Stehen als harte, körnige Masse zu Boden setzt. Schmp. nach dem Waschen mit Petroläther und nach 2- bis 14-tägigem Trocknen im Exsiccator über Wachs und Paraffin 162—168°; Zersetzung unter Aufschäumen gegen 170°. Das Präparat verhält sich ähnlich wie das Hydrochlorid aus absol. Äther und gleicht ihm in der Zusammensetzung: (nach 3—4-stündigem Trocknen) gef. HCl 19.7, 19.1; ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$, $1\frac{1}{2}$ HCl 19.6 %.

Über der körnigen Masse schwimmt im Petroläther bisweilen ein leichteres, rotes Pulver, dessen Schmp. bei etwa 105° liegt; gef. HCl 11.4%.

Aus Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (5 g Dimethol in 100 ccm CCl_4) fiel mit HCl-Gas sofort ein hellrotes krystall. Pulver aus, das nach 12-stündigem Stehen über Chlorcalcium, Wachs u. a. gegen 148° schmolz und 18.7% HCl enthielt (ohne Krystall- CCl_4).

Aus einer verd. Lösung von Dimethol in Eisessig gibt HCl-Gas keine Fällung, aus Essigester und aus Schwefelkohlenstoff hellrote Niederschläge, von denen das Präparat aus Schwefelkohlenstoff nach dem Trocknen auffallend niedrig, bei 105—125°, schmolz. In Alkohol sind alle Hydrochloride leicht löslich, meist unter Addenden-Dissoziation.

Monohydrochlorid + 1 Krystall-Benzol.

Wenn man trocknes Chlorwasserstoffgas in die Benzol-Lösung des Dimethols (bei 10—18° einleitet, so fällt sofort ein roter Krystallbrei aus, der sich bei 24-stündigem Stehen mit der roten Mutterlauge in einen aus Blättchen und Nadeln bestehenden schweren Niederschlag verwandelt. Zur Darstellung der Blättchen leitet man Chlorwasserstoff in die am Rückflußkühler siedende Lösung von 10 g Dimethol in 500 ccm Benzol langsam ein und läßt allmählich die Temperatur der Lösung bis auf 60° sinken. Dabei scheidet sich das mit 1 Mol. Benzol krystallisierende Monohydrochlorid in ganz einheitlich ausgebildeten, glänzenden roten Krystallblättern schiefwinkliger Form ab; im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden Lichte blau. Das Hydrochlorid verliert oberhalb 100—105° seinen Glanz (unter Abgabe von Benzol) und einen Teil des Chlorwasserstoffs; Schmp. 158—164° unter Zersetzung und Aufschäumen bei 165°. Beim Stehen im Exsiccator über CaCl_2 , Wachs

und Paraffin behalten die Blättchen ihre Form und ihren Glanz und werden nach 2–3 Tagen gewichtskonstant und geruchlos. Beim Kochen mit Wasser destilliert Benzol mit den Wasserdämpfen über.

$C_{14}H_{15}N_3$, $HCl + C_6H_6$. Ber. HCl 10.7, C_6H_6 23.0.
Gef. » 10.3, 9.7, 9.8. » 21.0%, 20.5%.

Dieselbe Verbindung erhält man durch Krystallisation des aus Äther gewonnenen Hydrochlorids (mit 18% HCl aus warmem Benzol (gef. 10.2, 9.6% HCl)). Als Verhältnis von Dimethol zu HCl ergab sich 1.1 (1.2) 1. Von Wasser, auch von feuchter Luft wird das Hydrochlorid bald zersetzt. Stellt man das Hydrochlorid mit einer Schale Wasser unter eine Glocke, so verwandelt es sich in ein Gemisch von Monohydrochlorid $+ 1 H_2O$ und von Dimethol; Schmp. etwa 100–110°; gef. 12.0% HCl . Beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur während 6–8 Stdn. zerfallen die Krystallblätter und verlieren das Benzol vollständig. Der Rückstand ist hellrotes Bishydrochlorid (gef. 23.3% HCl).

Aus der Mutterlauge von der Krystallisation des Hydrochlorids aus warmem Benzol scheidet sich unterhalb 60° eine geringe Menge eines in Nadeln krystallisierenden Hydrochlorids aus; Schmp. etwa 160–165° (Zersetzung); gef. 10.9% HCl nach 1–2-tägigem Stehen über Paraffin und Wachs; enthält Krystall-Benzol.

Kocht man das Hydrochlorid aus Äther (mit 18% HCl) mit Benzol, so geht es unter Verlust von HCl mit roter Farbe in Lösung. Krystalle erhält man aus dieser Lösung beim Zuleiten von wenig HCl -Gas, oberhalb 60° Blättchen, unterhalb 50° Blättchen und Nadeln (gef. 9.8% HCl). Die Unterschiede zwischen beiden sind, abgesehen von der Krystallform nicht so bedeutend, daß man sie als verschiedene Hydrochloride ansehen müßte.

Läßt man die benzol-haltigen Krystalle einige Stunden unter wasserfreiem Äther stehen, so wird das Krystall-Benzol herausgelöst, während der Chlorwasserstoff haften bleibt; gef. 13.8%, ber. für Monohydrochlorid 13.4% HCl .

Monohydrochlorid $+ 1$ Krystall-Chloroform.

Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in eine Lösung von 10 g Dimethol in 50 ccm Chloroform¹⁰⁾ bei Zimmertemperatur ein, so entsteht zunächst keine Fällung, dann allmählich eine krystalline, harte Masse, welche beim Schütteln und weiteren Einleiten von HCl bis zur Sättigung wieder in Lösung geht, die im Gegensatz zu der roten Benzol-Lösung violett aussieht. Nach 12-stündigem Stehen der Lösung (unter Feuchtigkeits-Abschluß) bildet sich eine körnige, dunkelrote Masse, und beim geringen Abdunsten der Mutterlauge im Vakuum krystallisiert das Hydrochlorid in roten Nadeln breiartig aus. Beide Hydrochloride wurden getrennt über $CaCl_2$, Wachs und Paraffin 3–5 Tage im Exsiccator (ohne Vakuum) getrocknet. Das nadelige Hydrochlorid enthält 8.9% HCl , verliert beim Erwärmen Chloroform, schmilzt bei etwa 110° und zersetzt sich unter Aufschäumen gegen 120°. Das etwas heller rot gefärbte, körnige Hydrochlorid enthält 10.8% HCl , verliert oberhalb 100–110° Chloroform und schmilzt gegen 168°, zersetzt sich gegen 178° unter Schäumen. Aus der Chloroform-Mutterlauge entsteht mit Benzol eine Krystallisation roter Nadeln. Die beiden oben beschriebenen Hydrochloride sind sicherlich verschieden, aber die Einheitlichkeit der Präparate ist fragwürdig.

Um zu einem einheitlichen Hydrochlorid zu gelangen, haben wir vorgezogen, das aus Äther gefällte Hydrochlorid (mit etwa 18% HCl) aus kochendem Chloroform umzukrystallisieren. Man erhält dann beim Erkalten der Lösung seideglänzende, rote Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe; Schmp.

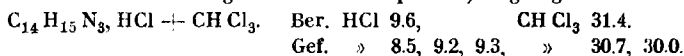
⁸⁾ Bestimmung als *m*-Dinitro-benzol; Z. a. Ch. 16, 26.

⁹⁾ Bestimmung durch Überleiten von trockner Luft bei 80–85° und durch Absorption des Chlorwasserstoffs in Wasser, aus der Gewichtsabnahme. Dabei blieben nur 4.2% HCl an der Substanz haften; vergl. oben das beständigere H_2O -haltige Hydrochlorid.

¹⁰⁾ vergl. B. d. Deutsch. Pharm. Ges. 1918, 385.

bei etwa 166°; Zersetzung, zuweilen unter Schäumen gegen 177°. Dieses Hydrochlorid ist wahrscheinlich identisch mit der oben als körnig beschriebenen Fällung. Es ließ sich über CaCl_2 , Wachs und Paraffin nicht gewichtskonstant machen; nach 3—4 Tagen ist jedoch die Gewichtsabnahme nur gering und erstreckt sich hauptsächlich auf das Chloroform; nach 8 Wochen gef. 9.2% HCl . Das Präparat ist geruchlos bei Zimmertemperatur, doch kommt das Chloroform sofort beim Erwärmen oder beim Kochen mit Wasser heraus.

Zur Bestimmung wurde die gewogene Substanz mit überschüssiger alkohol. Natronlauge in geschlossenem Gefäß bei 100° zersetzt, und von dem daraus gefundenen Gesamt-Chlorwasserstoff der durch Titration mit Barytwasser ermittelte HCl -Gehalt (aus einer anderen Menge desselben Präparates) abgezogen.

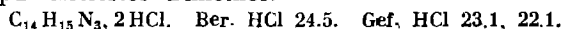


Beim Umkrystallisieren von krystallwasser-haltigem Monohydrochlorid aus kochendem Chloroform wird das Wasser allmählich verdrängt und das krystallchloroform-haltige Hydrochlorid gebildet.

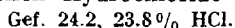
Wasserfreies Bishydrochlorid

ist das Endprodukt der Addition bei Temperaturen zwischen etwa +5° und +30°. Man gewinnt es als rotes, im Vergleich zu dem dunkel rot-violetten Monohydrochlorid hellrot erscheinendes Krystallpulver beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff

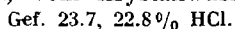
a) über pulverisiertes Dimethol:



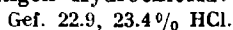
b) über die verschiedenen Hydrochloride aus Äther:



c) über die erwähnten, vom Krystallwasser befreiten Hydrochloride:



d) aus dem benzol-haltigen Hydrochlorid:



Den Präparaten scheinen zuweilen noch Teile des Monohydrochlorids beigemischt zu sein. Auch unter warmem Äther oder Benzol färben sich die dunklen Hydrochloride heller rot unter Aufnahme von Chlorwasserstoff beim Zuleiten des Gases; doch wird hierbei der für 2HCl erforderliche Gehalt nicht erreicht (vergl. Hydrochlorid aus Äther). Das Bishydrochlorid verliert beim Erhitzen allmählich einen Teil seines Chlorwasserstoffs; bei ungefähr 100° färbt es sich dunkler und schmilzt gegen 160—163°; Zersetzung unter Schäumen gegen 173° (wie das getrocknete und erwärmte krystallwasser-haltige Monohydrochlorid). Bei dem Erhitzen aller dieser Hydrochloride geht außer der Minderung im Chlorwasserstoff-Gehalt noch eine Änderung vor sich, die das verschiedene Verhalten oberhalb des Schmelzens — Zersetzung ohne oder mit Gasentwicklung — zu verursachen scheint.

Versuche mit *p*-Amino-azobenzol.

Im Gegensatz zu dem dimethylierten Abkömmling nimmt das altbekannte Hydrochlorid des Amino-azobenzols unter den gleichen Bedingungen der Fällung aus seinen Lösungen in Benzol, Chloroform oder Äther kein Lösungsmittel addierend auf. Parallel damit geht auch die geringere Fähigkeit zur Bindung eines zweiten Chlorwasserstoff-Moleküls¹¹⁾ und die geringere Löslichkeit. Beim Erhitzen im Röhr-

¹¹⁾ B. 37, 1650 [1904]; Logothetis, Dissertat., Halle 1904.

chen wird das als Niederschlag pulverige, grauviolette Hydrochlorid oberhalb 140° derber krystallinisch, während die Farbe etwas abbläßt, und gegen 240° schmilzt es unter Zersetzung.

***p*-Dimethylamino-*p*'-methoxy-azobenzol.**

Die Verbindung eignet sich manchmal besser zum Indicator als das Dimethol selbst, weil die Färbungen mit Säuren kräftiger rot bzw. violett erscheinen. Zur Darstellung wurde *p*-Anisidin in der üblichen Weise diazotiert und mit *N*-Dimethyl-anilin in essigsaurer Lösung gekuppelt, der Farbstoff mit viel Natriumacetat und Kochsalz gefällt, nach 24-stündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Aceton-Wasser umkrystallisiert: Ausbeute nach wiederholtem Umkrystallisieren 50—60% d.Th.; orange-farbige Blättchen; symmetrische Auslöschung parallel der Diagonalen des Blättchens; Schmp. 161—163°; nicht krystallin-flüssig; zwei krystallin-feste Formen sind sehr deutlich sichtbar.

Charakteristisch für Methoxy-dimethol ist die große Neigung zur Aufnahme von 2 Mol. HCl unter Farbumschlag sogar in wäßriger Lösung. Zur Demonstration benetzt man einige Milligramm Methoxy-dimethol mit wenig Alkohol und dann mit etwas Salzsäure (spez. Gew. 1.1), wobei eine blaurote Lösung des Monohydrochlorids entsteht; diese wird bei Zusatz von konz. rauchender Salzsäure rotgelb durch Bildung des Bis-hydrochlorids; letzteres zerfällt beim Verdünnen mit Wasser, so daß die Lösung wieder die blaurote Farbe des Monohydrochlorids annimmt. Aus konz. warmer salzsaurer Lösung scheidet sich das Monohydrochlorid als tiefbrauner, schleimiger, krystalliner Niederschlag aus.

Besser geeignet zur Analyse ist der blaue, metallisch glänzende, krystalline Niederschlag von Monohydrochlorid, den man aus der Chloroform-Lösung des Methoxy-dimethols beim Einleiten von HCl-Gas gewinnt. Nach dem Abpressen auf Tonteller und Trocknen über Natronkalk im Vakuum sieht das Monohydrochlorid braungelb aus. Es wird beim Anhauchen, auch schon in Berührung mit der gewöhnlichen feuchten Luft blau und im Exsiccator in trockener Luft nach einigen Minuten wieder braungelb, ohne Chlorwasserstoff in bemerkenswerter Menge zu verlieren. Für Krystallwasser ist die erforderliche Wassermenge wohl zu gering. Krystallchloroform ist nicht vorhanden. Der Vorgang soll noch eingehender verfolgt werden. Beim Übergießen des Monohydrochlorids mit wenig Wasser geht ein Teil mit violetter Farbe in Lösung, während freies Methoxydimethol zurückbleibt.

$C_{15}H_{17}ON_3, HCl$. Ber. HCl 12.5. Gef. HCl 12.4, 13.4.

Mit überschüssigem Chlorwasserstoff entsteht aus der Chloroform-Lösung das gelbrote krystalline Bishydrochlorid, gleichfalls ohne Krystallchloroform.

$C_{15}H_{17}ON_3, 2HCl$. Ber. HCl 22.2. Gef. HCl 20.5.

Ähnlich wie Chloroform verhalten sich Benzol, Toluol, Xylol und Petroläther.

Die Hydrochloride des Methoxy-dimethols verlieren ihren Chlorwasserstoff viel leichter als das Dimethol selbst. Nach wenigen Stunden im Exsiccator geht der HCl-Gehalt des Bishydrochlorids auf 18.6% herab und nach 40-stündigem Stehen über Natronkalk waren nur noch 5.6% HCl vorhanden. Diese schwächer aminischen Eigenschaften stehen der allgemeinen Verwendung des Methoxy-dimethols als Indicator hindernd entgegen.

Aus trockner Tetrachlorkohlenstoff-Lösung entstand mit überschüssigem HCl-Gas bei -10° bis -15° eine ziegelrote Fällung mit 26% HCl; vorwiegend Bishydrochlorid.

Mit Oxalsäure ließen sich auch bei noch so großem Überschuß an Säure die violetten Lösungen nicht in die gelbroten überführen.

Das entsprechende Äthoxy-dimethol, $C_{16}H_{19}ON_3$ aus *p*-Phenetidin), scheint der Methoxyverbindung nahezustehen; orangefarbige Blättchen aus Alkohol, Schmp. 151° , monotrop; krystallin-flüssig nur bei hinreichender Unterkühlung.

p, p'-Tetramethyldiamino-azobenzol.

Zur Darstellung sind die im Schrifttum¹²⁾ stehenden Angaben wenig geeignet. Wir haben salzsaures *p*-Amino-*N*-dimethyl-anilin (20 g) diazotiert in verdünnt-salzsaurer Lösung (9 g HCl, 80 ccm Wasser) mit Natriumnitrit (annähernd 8 g) bei -5 bis 0° , und die Diazoniumsalz-Lösung in eine ammoniakalische Kupferoxydul-Lösung¹³⁾ von $15-20^{\circ}$ (aus 30 g krystallin. Kupfervitriol, 13 g Hydroxylamin-Hydrochlorid, 11 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm Wasser und 100 ccm konz. Ammoniak) unter kräftigen Umschütteln eintropfen lassen. Der braune Niederschlag von rohem Aminoazokörper wird mit Aceton ausgekocht, um harzige Produkte zu entfernen, und aus kochendem Benzol umkrystallisiert; erhalten 7.7 g, aus der Mutterlauge 0.5–1 g; gelbrote Nadeln, Schmp. 273° (unkorr.); sublimiert beim Erhitzen; nicht krystallin-flüssig.

Es addiert ebenso wie Methoxy-dimethol schon in wäßriger Lösung 1 und 2 Mol. HCl zu blauem Monohydrochlorid und rotem Bishydrochlorid, beide sind leicht zersetzlich, obgleich man meinen könnte, die zwei $N(CH_3)_2$ -Gruppen müßten auch 2 Mol. Chlorwasserstoff festhalten; sie verbinden sich nicht mit Krystallchloroform, -benzol u. a.

Das blaue Monohydrochlorid erhält man beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Chloroform-Lösung des Aminoazokörpers, bis die anfänglich gelbgrüne Lösung sich blau gefärbt hat, und durch Abdunsten der Lösung im Vakuum über Chlorcalcium, Paraffin und Wachs bis zur Krystallisation; tafelige, blaue Krystalle mit blaugrüner Oberflächenfarbe; zur Analyse auf Tonteller abgepreßt und 20–30 Min. im Exsiccator stehen gelassen. Schmp. etwa 220° ; färbt sich bei $90-100^{\circ}$ hellrot.

$C_{16}H_{20}N_4 \cdot HCl$. Ber. HCl 11.9. Gef. HCl 13.6, 12.4, 12.0.

Mit Wasser zerfällt das Hydrochlorid teilweise unter Abscheidung von freiem Aminoazokörper. Beim Stehen im Exsiccator verliert es bald einen großen Teil seines Chlorwasserstoffs.

Bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff zur blauen Monohydrochlorid-Lösung in Chloroform fällt das rote Bishydrochlorid, zuweilen schmierig, meist aber in krystalliner fester Form vollständig aus, so daß das überstehende Chloroform ganz farblos wird; Schmp. gegen 190° .

$C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2HCl$. Ber. HCl 21.4. Gef. HCl 21.5, 26.3, 22.4.

¹²⁾ Beilst. IV, 1361, 1362; C. 1912, II 433.

¹³⁾ Vorländer und Meyer, A. 320, 122 [1902]. Nach derselben Methode erhält man auch das *p, p'*-Diamino-azobenzol (Rasche, Dissertat., Halle 1921), dessen Diacetylverbindung und das *p, p'*-Tetraäthyl-diamino-azobenzol. Schmp. 171° , nicht krystallin-flüssig.

An feuchter Luft wird das rote Hydrochlorid oberflächlich violett-schwarz, ebenso beim Stehen im Exsiccator nach 1—2 Tagen, und es enthält dann nur 16—18% HCl.

Die Lösung des Aminoazokörpers in Tetrachlorkohlenstoff färbte sich sonderbarerweise mit Chlorwasserstoff zu Beginn des Einleitens nicht grün oder blau; mit überschüssigem Chlorwasserstoff entstand das rote Bishydrochlorid als krystalliner Niederschlag.

Das rote Bishydrochlorid löst sich in wenig Chloroform mit violetter, in viel Chloroform mit blauer Farbe unter Verlust von Chlorwasserstoff. Auch wenig Wasser gibt eine blaue Lösung. In Benzol und Toluol ist es mit gelbgrüner Farbe sehr wenig löslich; unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff; mit Eisessig gibt es eine grüne bis rotviolette, mit Aceton zuerst grüne, dann gelbe Lösung.

Die verschiedenen Färbungen der Lösungen hängen nicht mit dem Kolloidzustand zusammen: Lösungen von Dimethol und seinem Hydrochlorid in Chloroform oder Benzol, sowie Lösungen von Tetramethyl-azoanilin und seinen blauen und roten Hydrochloriden gaben im Spalt-Ultramikroskop so schwach disperse Lösungen, daß sie kaum vom reinen Lösungsmittel zu unterscheiden waren.

180. Erich Schmidt, Richard Schumacher und Richard Asmus: Zur Kenntnis des Brom-trinitro-methans (II. Mitteilung).

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.)

(Eingegangen am 28. März 1923.)

Im Anschluß an unsere Untersuchungen¹⁾, mittels Brom-trinitro-methans in alkoholischer Lösung die Ester der unterbromigen Säure an olefinische Doppelbindungen anzulagern, haben wir beobachtet, daß bei Umsetzungsprodukten mit labilem Halogen die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mittels Alkalien versagt. Diese werden durch das Kaliumferrocyanid²⁾ in essigsaurer Lösung ersetzt. So gelingt es erst nach dieser Methode, z. B. das Brom-methoxy-hydrinden darzustellen.

Die Einwirkung des Brom-trinitro-methans auf olefinische Doppelbindungen bei Gegenwart von Alkoholen läßt sich auch auf andere Hydroxylverbindungen wie Säuren übertragen. Diese Reaktion vollzieht sich besonders gut mit Ameisensäure nach folgender Gleichung:



und ist auf ungesättigte Verbindungen, wie Cyclohexen, Propenylbenzol und Camphen angewandt worden.

Daß den Reaktionsprodukten die Atomgruppierung CH(O.CHO).CHBr zukommt, ist am Beispiel des *O*-Formyl-2-brom-cyclohexanol 1 bewiesen worden, das nach Abspaltung der Formylgruppe durch Verseifung in das 2-Brom cyclohexanol-1 übergeht.

¹⁾ E. Schmidt, W. Bartholomé und A. Lübke. B. 55, 2099 [1922].

²⁾ F. D. Chattaway und J. M. Harrison. Soc. 109, 171 [1916]; C. 1916, II 123.