Über Säureadditionsprodukte von 2,3-Dimethylazobenzol- 4-hydrazone (m-Toluolazo-m-toluolhydrazonen);

von

J. Tröger und Georg Puttkammer.

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der
Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Die von J. Tröger und W. Hille¹⁾ beim Einleiten von schwefliger Säure in die aus m-Toluidin bereitete Diazolösung erhaltene blutrote, so gut wie wasserunlösliche Sulfonsäure erwies sich nach den Untersuchungen von J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling²⁾ als eine Toluolazotoluolhydrazinsulfonsäure von der Formel:

Diese auf Grund eines eingehenden Studiums aufgestellte Formel fand ihre Bestätigung in dem synthetischen Aufbau dieser Sulfonsäure, die von J. Tröger und G. Puttkammer³⁾ in einer früheren Mitteilung beschrieben ist. Hiernach ist diese Sulfonsäure als eine 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure oder m-Toluolazo-m-toluolhydrazinsulfonsäure:

aufzufassen. Ihr Hydrazincharakter wird durch ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien bestätigt. Behandelt man eine wäßrige Lösung eines Alkalisalzes dieser Sulfonsäure in der Wärme mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, so geht sie unter Verlust der beiden Wasserstoffatome der Hydrazingruppe in die wasserlösliche gelb gefärbte 2,3'-Dimethylazobenzol-4-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 68, 297.

²⁾ Dasselbst [2] 72, 512.

³⁾ Ber. 40, 210.

diazosulfonsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}:\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ bzw. ihr Alkalisalz über und diese läßt sich beim Digerieren mit Schwefelammon in gelinder Wärme wieder zu der Hydrazinsulfonsäure reduzieren. Die Anwesenheit einer Hydrazingruppe ergibt sich ferner aus der Silberspiegebildung, die erfolgt, wenn man die Hydrazinsulfonsäure mit ammoniakalischer Silbernitratlösung schwach erwärmt. Weitere Beweise für den Hydrazincharakter sind das bei Einwirkung von salpetriger Säure entstehende Azid und die Hydrazonbildung bei Einwirkung von Aldehyden und Ketonen. Sowohl bei der Azid-, als auch bei der Hydrazonbildung, die im Sinne der nachstehenden Gleichungen verlaufen:

wird die Sulfongruppe infolge von Hydrolyse als Schwefelsäure abgespalten, indem sich diese Säure bei der Hydrazonbildung direkt an das Hydrazon anlagert und damit eine salzartige Verbindung liefert. Über Kondensationsversuche der Hydrazinsulfonsäure ist bereits in einer früheren Mitteilung¹⁾ berichtet worden. Es sind in dieser Arbeit verschiedene Hydrazone, die mit aromatischen Aldehyden erhalten wurden, beschrieben. Die Kondensation führt aber, wie schon erwähnt, nicht direkt zu den Hydrazonen, sondern vielmehr zunächst zu ihren Schwefelsäureverbindungen, die durchweg in gut kristallinischem Zustande, tiefblau oder cantharidengrün gefärbt, erhalten werden und aus denen wäßriges oder gasförmiges Ammoniak die Hydrazone frei macht. In Äther, Benzol, Aceton sind die erwähnten Schwefelsäureverbindungen fast unlöslich, Alkohol löst sie unter partieller hydrolytischer Spaltung, am besten löst sie Eisessig mit tief violetter oder blauer Farbe, während Wasser diese Schwefelsäureverbindungen in Hydrazon und Säure spaltet. Diese durch Wasser eintretende Spaltung ist nicht vollständig, da die in Wasser unlöslichen Hydrazone eine Schutzschicht um das noch nicht durch Wasser

¹⁾ Arch. Pharm. 244, 315 f.

gespaltene Produkt bilden. Eine vollständige Hydrolyse erzielt man jedoch, wenn man die Schwefelsäureverbindungen vor der Behandlung mit Wasser mittels Alkohols oder Eisessigs durchfeuchtet. Hierdurch erklärt sich auch die auffallende Erscheinung, daß wäßriges Ammoniak die Säureverbindungen leicht in freie Hydrazone verwandelt, während dies mit Kali- oder Natronlauge kaum oder nicht gelingt. Das von dem wäßrigen Ammoniak abgegebene Ammoniakgas durchdringt die Produkte und setzt sie deshalb vollständiger um. Es genügt schon, mit einem geöffneten Ammoniakgefäß, das wäßriges Ammoniak enthält, in die Nähe solcher Schwefelsäureverbindungen zu kommen, um den durch die Bildung von freiem Hydrazon hervorgerufenen Farbumschlag von Violett nach Orange wahrnehmen zu können. Eine solche, durch Ammoniak bedingte Umwandlung läßt sich vorzüglich verfolgen, da die freien Hydrazone meist orange, selten gelb oder rot, ihre Säureprodukte aber stahlblau, violett oder cantharidengrün gefärbt sind. Natürlich sind die freien Hydrazone gegen Säurenebel ebenso empfindlich, wie ihre Säureprodukte gegen Ammoniakdämpfe, und man kann durch abwechselndes Nähern von Ammoniak und von Salzsäure ein fortwährendes Farbenspiel bei solchen Produkten erzielen.

Nachdem durch die früheren Arbeiten der Hydrazincharakter der Sulfonsäure festgestellt war, ließ sich die Kondensation derselben mit Aldehyden und Ketonen nur durch eine Hydrazonbildung unter gleichzeitiger hydrolytischer Spaltung erklären, und mußten somit in den eigentlichen dunkel gefärbten Kondensationsprodukten Säureadditionsprodukte solcher Hydrazone von der allgemeinen Formel $C_7N_7N:N$. $C_7H_6NH.N:CH.R$ vorliegen. Außer dem Hydrazinrest enthalten diese Hydrazone keine direkt basischen Gruppen, und da unseres Wissens Beispiele mineralsaurer Salze von Hydrazonen nicht bekannt sind, so war es um so auffallender, daß gerade bei diesen Hydrazonen eine so ausgesprochene Neigung zur Salzbildung bestand. Diese Salzbildung zeigen diese Hydrazone auch organischen Säuren gegenüber, wenn diese in nicht zu verdünnter Lösung vorliegen. Die basischen Eigenschaften der Hydrazone lassen sich vielleicht am ehesten durch den Einfluß des Azorestes auf die benachbarte Hydrazingruppe

erklären. Eine Beobachtung im entgegengesetzten Sinne machten Bamberger und Djerdjian¹⁾ bei den Hydrazonen des p-Nitrophenylhydrazins, die durch die Nitrogruppe saure Eigenschaften annehmen und in Kalilauge unter Farbumschlag löslich sind. Die ersten Kondensationsversuche von Hydrazinsulfonsäuren mit Aldehyden liegen von J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling²⁾ vor, die Salicylaldehyd in Gegenwart von Alkohol und etwas Schwefelsäure mit der Toluolazotoluolhydrazinsulfonsäure kondensierten und hierbei nach der Umsetzung des kristallinen Reaktionsproduktes mit Ammoniak zu einer kristallinen Verbindung gelangten, in der sie auf Grund ihrer Analysen eine Kondensation zwischen 2 Mol. Sulfonsäure und 1 Mol. Salicylaldehyd unter Abspaltung von Schwefelsäure und Wasser, analog der Bildung von Diamidotriphenylmethan aus Benzaldehyd, Anilin und Chlorzink, vermuteten.

Dieses Kondensationsprodukt sollte sich nun mit einem Molekül der gebildeten Schwefelsäure zu einem Sulfat umgesetzt haben. Hiernach wäre die Kondensation nicht unter Hydrazonbildung verlaufen, eine Vermutung, die entschieden näher lag, die sich aber mit den damaligen analytischen Werten nicht in Einklang bringen ließ. Auf Grund der obigen, der früheren Mitteilung entnommenen Reaktionsgleichung hätte also 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Toluolazotoluolhydrazin sich kondensiert, indem hierbei nicht die Wasserstoffatome des Hydrazins, sondern der Toluolkerne in Reaktion mit dem Aldehydsauerstoffatom getreten wären. Diese frühere Annahme oder besser Vermutung hat sich aber als falsch erwiesen, und die früher ermittelten Zahlenwerte, die zur Aufstellung der obigen Formel geführt hatten, finden ihre Erklärung in der teilweise bei der Verarbeitung und Reinigung

¹⁾ Ber. 33, 536.

²⁾ Dies. Journ. [2] 72, 520.

der Produkte auftretenden hydrolytischen Spaltung. Zur Aufklärung dieses Punktes sind dann im Anschluß an obige Versuche von J. Tröger, G. Warnecke und F. Schaub¹⁾ weitere Kondensationsversuche mit verschiedenen Aldehyden ausgeführt worden. Diese Kondensationen wurden in Eisessig oder Alkohol unter Zugabe kleiner Mengen von konzentrierter Schwefelsäure bewerkstelligt. Man gelangte so zu Produkten von vorzüglichem Aussehen, deren Analysenwerte fast durchweg unbefriedigend waren. Teils stimmten die für Schwefelsäure ermittelten Werte auf ein Sulfat eines aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Hydrazin entstehenden Kondensationsproduktes, teils auf Sulfate von Hydrazonen. Die aus den verschiedenen Sulfaten durch Ammoniak erhaltenen Verbindungen stimmten aber nach einer entsprechenden Reinigung immer in ihren Analysenwerten auf Hydrazone. Diese Tatsache ist dann noch durch weitere Versuchsreihen von uns bestätigt worden, und finden sich weitere Hydrazone in der vorangehenden Mitteilung beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun festgestellt werden, weshalb die früheren Analysen derart schwankende Werte ergaben, und sollte ferner geprüft werden, ob auch andere Säuren als Schwefelsäure mit den Hydrazonen Salze zu bilden vermögen, da bei den bisherigen Untersuchungen nur Sulfate dargestellt worden waren. Diese Aufgabe ließ sich nun auf drei verschiedenen Wegen lösen. Erstens wurde versucht, durch Kondensation der Sulfonsäure mit Aldehyden zu analysenreinen Produkten zu gelangen. Zweitens wurde die Anlagerung der Mineralsäure an das analysenreine Hydrazon versucht, und drittens wurde das freie Dimethylazobenzolhydrazin durch Abspaltung der Sulfonsäuregruppe, dargestellt und dieses mit einem Aldehyd kondensiert. Bislang war eine solche Spaltung der Sulfonsäure in Hydrazin und Schwefelsäure zwar schon wiederholt versucht worden, hatte zu öligen Reaktionsprodukten in schlechter Ausbeute geführt, doch hatten Analysen von Hydrazinchlorhydraten keine stimmenden Werte ergeben, so daß weitere Versuche in dieser Richtung früher unterblieben waren. So leicht die Lösung der Aufgabe bei

¹⁾ Arch. Pharm. 244, 312.

dem vorzüglichen Aussehen der Säureadditionsprodukte auch schien, so bereitete sie doch recht viel Mühe, und nur immer wieder erneute Versuche nebst einem großen Analysenmaterial führten schließlich zur Erreichung des gesteckten Zieles. Die vielen, scheinbar nebensächlichen Bedingungen, die bei der Herstellung analysenreiner Produkte eingehalten werden mußten, erklären jetzt die früheren unbefriedigenden Resultate vollkommen. Schon die Reinheit der als Ausgangsmaterial dienenden Hydrazinsulfonsäure war bestimmend für die Gewinnung reiner Kondensationsprodukte. Die von J. Tröger und F. Schaub¹⁾ empfohlene Reinigung der Hydrazinsulfonsäure durch Auskochen mit Wasser war häufig ungenügend und nur als Vorreinigung zu betrachten. Völlig rein erhält man die Hydrazinsulfonsäure erst über ihr Natriumsalz. Mit reichlich Wasser fein angeriebene Sulfonsäure wird zu diesem Zwecke mit einer wäßrigen Lösung von kohlensaurem Natrium bis zum Farbumschlag der blutroten Sulfonsäure in das gelbe Natriumsalz versetzt, dann erwärmt man das Ganze auf dem Wasserbade, bis Lösung des Natriumsalzes erfolgt ist, filtriert die Lösung noch heiß und fällt aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure die Sulfonsäure wieder aus. Das Kochen der Lösung des Natriumsalzes ist streng zu vermeiden, da wohl die wasserunlösliche Sulfonsäure das Kochen mit Wasser verträgt, nicht aber ein Kochen ihrer Natriumsalze zulässig ist. Beim längeren Kochen, ein Fall, der bei Verarbeitung größerer Salzmenngen leicht eintreten kann, wird die Alkalisalzlösung zersetzt, und man erhält dann beim nachherigen Ansäuern eine sehr unreine Hydrazinsulfonsäure, oder wenn das Kochen zu lange ausgedehnt war, gar keine oder eine geringere Fällung der Säure.²⁾

Nachstehend finden sich die Analysenwerte einer in obiger Weise gereinigten 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure.

¹⁾ Arch. Pharm. 244, 304.

²⁾ Daß die rote Sulfonsäure beim Erhitzen ihrer Alkalisalzlösungen, ja sogar schon durch starke Alkalilaugen zersetzt wird, wurde schon bei den früheren Arbeiten beobachtet, sie gleicht hier in vieler Beziehung dem Methylorange.

456 Tröger u. Puttkammer: Über Säureadditionsprod.

- I. 0,1356 g Substanz gaben 0,2614 g CO₂ und 0,0608 g H₂O, entsprechend 52,57 % C und 5,03 % H.
- II. 0,2282 g Subst. gaben 0,1664 g BaSO₄, entsprechend 10,01 % S.
- III. 0,2908 g Subst. gaben 0,2128 g BaSO₄, entsprechend 10,04 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$\text{C} = 52,5$$

$$\text{H} = 6,0$$

$$\text{S} = 10,0$$

I.	II.	III.
52,57	—	— %
5,03	—	— „
—	10,01	10,04 „

Besonders wichtig war es, daß die analysierte Sulfonsäure einen genauen Schwefelgehalt zeigte, da Sulfonsäuren mit zu hohem Schwefelgehalt, wie es beim Auskochen mit Wasser allein stets der Fall ist, (Auch J. Tröger und F. Schaub fanden einen zu hohen Schwefelgehalt, S = 10,35, 10,63 %), sehr leicht zu weiterer Spaltung bei der Kondensation neigten. Bei den Kondensationsversuchen mit Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und Zimtaldehyd, die mit einer zu viel Schwefel enthaltenden Sulfonsäure unternommen worden waren, gelang es, in Eisessig unlösliche Nebenprodukte zu isolieren und zu analysieren. Die Analysenwerte solcher Nebenprodukte stimmten annähernd mit denen von Produkten überein, die bei Versuchen erhalten worden waren, welche die Abspaltung der SO₃H-Gruppe aus der Sulfonsäure mit Eisessig-Salzsäure bezweckten und deren Analysen nicht auf das vermutete Chlorhydrat des Dimethylazobenzolhydrazins, C₇H₇N:N.C₇H₆NH.NH₂.HCl, stimmten. Wahrscheinlich ist in beiden Fällen eine zu weit gehende Spaltung eingetreten.

Die Kondensationsversuche, die zu den nachstehend beschriebenen Produkten führten, wurden in folgender Weise durchgeführt. Die analysenreine, möglichst fein mit Eisessig verriebene Sulfonsäure wurde mit dem Aldehyde in molekularen Mengen auf dem Wasserbade, oder wenn die Reaktion schwerer eintrat, im Ölbade im Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr erwärmt. Gibt man zu dem Gemisch von Aldehyd und Sulfonsäuren HCl, HBr, HJ, H₃PO₄ in Eisessiglösung im Überschuß, so erhält man nicht, wie bei Anwendung von Eisessig allein, die Sulfate der Hydrazone, sondern deren Chlorhydrate, Bromhydrate usw. Bei den Sulfaten hätte nach der Gleichung:

die abgespaltene Schwefelsäure schon zur Bildung von Sulfaten genügen müssen. In der Tat tritt, wie auch frühere Versuche¹⁾ lehrten, beim Erwärmen von Sulfonsäure und Aldehyd in Eisessigsuspension eine Kondensation unter Bildung eines Hydrazonsulfates ein, doch kann hierbei die schon erwähnte, zu weit gehende Spaltung sehr leicht vor sich gehen. Eine solche Nebenreaktion vermeidet man, wenn man von vornherein der Eisessigsuspension noch einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugibt. Um nun ein Reaktionsprodukt von einem eventuell beigemengten Nebenprodukte zu befreien, lag es nahe, eine Reinigung durch Umkristallisieren zu versuchen. Eisessig ausgenommen, sind diese Säureadditionsverbindungen der Hydrazone in den meisten üblichen Lösungsmitteln unlöslich oder sie lösen sich in solchen unter weitgehender hydrolytischer Spaltung. Aber auch Eisessig löst, trotz der äußerst dunklen Färbungen der Lösungen, die meisten Produkte recht schwer und wirkt auch hierbei schwach hydrolytisch. Dies wurde durch wiederholtes Umkristallisieren eines Kondensationsproduktes, nämlich des Benzylidendimethylazobenzolhydrazonsulfates, bewiesen. Jede erneute Kristallisation gab ein Produkt, das 1—2 % Schwefelsäure weniger enthielt, ein Beweis also dafür, daß hierbei Schwefelsäure abgespalten wurde. Erst beim Umkristallisieren aus schwach schwefelsäurehaltigem Eisessig gelang es, die hydrolytische Spaltung zurückzudrängen und so reine Produkte zu erhalten. Zuweilen gelang auch ein Umkristallisieren aus Nitrobenzol unter Zugabe derjenigen Säure, deren Hydrazonsalz zu reinigen war. Da bei sämtlichen Produkten, die in dieser Arbeit beschrieben sind, die Menge der von Hydrason²⁾ aufgenommenen Säure ermittelt werden sollte, so wurde nur diese durch die Analyse festgestellt. Da das analytische Material infolge der vielen, zunächst nicht immer gleich zu dem gewünschten Ziele führenden Versuche außerordentlich umfangreich wurde, so lag

¹⁾ Arch. Pharm. 244, 317.

²⁾ Die Eigenschaften und Analysen der freien Hydrazone finden sich schon in der vorangehenden Mitteilung, sowie in einer früheren, oben schon zitierten Arbeit zusammengestellt.

es wohl nahe, eine solche Säurebestimmung zu vereinfachen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche, z. B. Zerlegung der Säureprodukte mit wäßrigem Ammoniak und titrimetrische Bestimmung der Säure in der vom freien Hydrazon durch Filtrieren getrennten Flüssigkeit mittels einer geeigneten maß-analytischen Methode, lieferten nur selten richtige Werte, und erwies sich als einziges zuverlässiges Verfahren nur die Zerstörung der Säureprodukte nach Carius im Bombenrohre mit Salpetersäure.

Säureadditionsprodukte des o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazons. Speziell am Salicylaldehyd wurden, seiner guten Kondensierbarkeit halber, die Bedingungen ermittelt, unter denen es gelingt, analysenreine Produkte zu erhalten. Wie schon erwähnt, lieferten die ersten Kondensationsversuche, in Folge nicht absolut reiner Sulfonsäure, recht unbefriedigende Analysenwerte. Nach Beseitigung dieser Fehlerquelle wurde unter den verschiedensten Bedingungen kondensiert, aber stets resultierten Produkte, die auf Grund der Analysen als Salze des Hydrazons mit Mineralsäuren aufgefaßt werden mußten. In keinem einzigen Falle hatte eine Kondensation von 2 Mol. Sulfonsäure mit 1 Mol. Aldehyd im Sinne der Formel:

stattgefunden. Es sind daher die früheren Angaben¹⁾ als unrichtig zu bezeichnen.

o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{OCl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N:N.C}_6\text{H}_5\text{NH.N:CH.C}_6\text{H}_4(\text{OH}).\text{HCl}$. Molekulare Mengen der Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure und Salicylaldehyd wurden in Eisessig-Chlorwasserstoff unter kräftigem Durchschütteln auf dem Wasserbade im Kölbchen mit Steigrohr erwärmt. Nach etwa vier Stunden war die Kondensation beendet, da Sulfonsäure nicht mehr nachzuweisen war. Am schnellsten führt man diesen Nachweis mikroskopisch, oder man übergießt zu diesem Zwecke eine Probe des abgesaugten Reaktionsproduktes mit wäßrigem Ammoniak, filtriert vom freien Hydrazon ab und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 72, 520 f.

prüft, ob das Filtrat, das im Falle von nicht in Reaktion getretener Sulfonsäure deren wasserlösliches Ammoniumsalz enthält, auf Zusatz von Mineralsäuren sich rötet oder eine blutrote Fällung gibt. Ist auf die eine oder andere Weise freie Sulfonsäure nicht mehr nachzuweisen, so wird nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt scharf abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält so das obige Hydrazinchlorid als ein dunkelgrünes, aus Nadelchen bestehendes Kristallpulver.

I. 0,3244 g Subst. gaben nach Carius 0,1208 g AgCl, entsprechend 9,207 % Cl.

II. 0,2142 g Substanz gaben 0,0798 g AgCl, entsprechend 9,21 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

I. II.

$$\text{Cl} = 9,33$$

$$9,207 \quad 9,21 \%$$

Eine Kondensation unter gleichen Bedingungen, aber im Ölbade bei 118°, dem Siedepunkte des Eisessigs, erwärmt, lieferte das Produkt wie beim vorigen Versuche, nur war die Kondensation schon in 2 Stunden beendet.

0,2342 g Substanz gaben 0,0872 g AgCl, entsprechend 9,206 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$\text{Cl} = 9,33$$

$$9,206 \%$$

Als ein aus unreiner Sulfonsäure hergestelltes Reaktionsprodukt aus Nitrobenzol unter Zusatz von etwas Eisessig-Chlorwasserstoff umkristallisiert wurde, resultierte, wie nachstehende Analyse zeigt, ebenfalls ein Hydrazonchlorid vom richtigen Chlorgehalt. Nitrobenzol ohne den genannten Säurezusatz bewirkte eine teilweise Abspaltung von Chlorwasserstoff.

0,0502 g Substanz gaben 0,0188 g AgCl, entsprechend 9,27 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$\text{Cl} = 9,33$$

$$9,27 \%$$

Kondensation in Alkoholsuspension unter Zugabe alkoholischer Salzsäure. Auch unter dieser Bedingung gelingt die Darstellung eines analysenreinen Hydrazonchlorides, wenn man nach vollendeter Reaktion das Produkt nicht mit reinem, sondern mit salzsäurehaltigem Alkohol nachwäscht, wie dies nachstehende Analyse beweist.

460 Träger u. Puttkammer: Über Säureadditionsprod.

0,1160 g Substanz gaben 0,0428 g AgCl, entsprechend 9,13 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$\text{Cl} = 9,33$$

$$9,13 \%$$

Durch Nachwaschen mit reinem, statt mit salzsäurehaltigem Alkohol resultierten Produkte, die 2—4 % Chlor zu wenig enthielten.

Anlagerung von Chlorwasserstoff an o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethyl-4-hydrazon. Die Addition von Chlorwasserstoff an das Hydrazon, das durch Übergießen des oben beschriebenen Chlorhydrates mit Ammoniak und Umkristallisieren aus Alkohol oder besser Amylalkohol gewonnen wurde und bei 132° schmolz, geschah einmal durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Benzollösung des Hydrazons, wobei das Chlorhydrat als amorphes, schwärzlich violettes Pulver ausfiel, das andere Mal wurde zu dem in einer reichlichen Menge Alkohol gelösten Hydrazon Eisessig-Chlorwasserstoff zugefügt. Auch im zweiten Falle fiel das Produkt amorph aus, konnte jedoch durch Erwärmen in Lösung gebracht werden, aus der es sich beim Erkalten in den oben beschriebenen Nadelchen ausscheidet.

I. 0,1754 g des aus Benzol erhaltenen Produktes gaben 0,0810 g AgCl, entsprechend 9,07 % Cl.

II. 0,1904 g des aus Alkohol erhaltenen Produktes gaben 0,0676 g AgCl, entsprechend 8,98 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$\text{Cl} = 9,33$$

I. II.

$$9,07 \quad 8,98 \%$$

o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O.HBr}$. Die Kondensation wurde analog derjenigen des Hydrazonchlorides ausgeführt und lieferte ein braunschwarzes Kristallpulver, das unter dem Mikroskope schöne Nadelchen aufwies.

0,2360 g Substanz gaben 0,1042 g AgBr, entsprechend 18,79 % Br.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$\text{Br} = 18,82$$

$$18,79 \%$$

o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O.H}_2\text{SO}_4$. Da bei den früheren Arbeiten

zur Isolierung der freien Hydrazone nur deren Sulfate benutzt worden waren und die Schwefelsäurebestimmungen solcher Sulfate meist nur wenig befriedigende Resultate ergeben hatten, so lag es nahe, auch hier unter möglichst verschiedenen Bedingungen zu arbeiten, um die Schwankungen bei den früheren Zahlenwerten aufzuklären. Das Ergebnis war das gleiche, wie bei den Hydrazonchloriden. In allen Fällen resultierten Hydrazonsulfate. Nur ein Nachwaschen mit Alkohol bedingte erhebliche Fehler. Wenn, wie in der früheren Mitteilung angenommen worden war, eine Kondensation zu der Verbindung $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ geführt haben würde, so hätte schon 1 Mol. Salicylaldehyd mit 2 Mol. Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure das Produkt liefern müssen. In derartigen Mengenverhältnissen ausgeführte Versuche, bei denen sogar im Ölbade und unter Druck kondensiert wurde, lehrten, daß Sulfonsäure hierbei immer zum Teil unverändert blieb, wie dies auf mikroskopischem und chemischem Wege nachgewiesen werden konnte.

Kondensation in Eisessigsuspension unter Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure. Hierbei resultierte ein dunkelgrünes kristallinisches, aus Nadelchen bestehendes Produkt, dessen Analyse aber im Gegensatz zu früheren Versuchen richtige Werte für Schwefelsäure lieferte.

- I. 0,1522 g Substanz gaben nach Carius 0,0798 g BaSO_4 , entsprechend 22,05 % H_2SO_4 .
 II. 0,1874 g Substanz gaben 0,0992 g BaSO_4 , entsprechend 22,23 % H_2SO_4 .

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

I.	II.
22,05	22,23 %.

Kondensation in Alkoholsuspension unter Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure. Auch hier entstand ein Hydrazonsulfat, nur war es etwas heller, als das nach dem vorigen Verfahren bereitete Produkt gefärbt. Ein solches Hydrazonsulfat war früher¹⁾ schon nach dem gleichen Verfahren, aber unter Außerachthaltung der zur Erzielung reiner Säureadditionsprodukte nötigen Bedingungen dargestellt worden,

¹⁾ Arch. Pharm. 244, 322.

doch war seiner Zeit die Schwefelsäuremenge zu niedrig gefunden worden.

- I. 0,2282 g Substanz gaben 0,1186 g BaSO_4 , entsprechend 21,83 % H_2SO_4 .
 II. 0,1802 g Substanz gaben 0,0962 g BaSO_4 , entsprechend 22,48 % H_2SO_4 .
 III. 0,1280 g Substanz gaben 0,2684 g CO_2 und 0,0542 g H_2O , entsprechend 57,19 % C und 4,74 % H.

Berechnet auf die Formel

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 22,17$$

$$\text{C} = 57,01$$

$$\text{H} = 4,98$$

Gefunden:

	I.	II.	III.
	21,83	22,48	— %
	—	—	57,19 „
	—	—	4,74 „

Anlagerung von Schwefelsäure an o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon. Fügt man zur alkoholischen Hydrazonlösung eine durch Eisessig verdünnte Schwefelsäure, so erhält man nach dem Erwärmen des Gemisches ein in grünen Nadelchen kristallisierendes Produkt.

0,0898 g Substanz gaben 0,0468 g BaSO_4 , entsprechend 21,89 % H_2SO_4 .

Berechnet auf die Formel

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 22,17$$

Gefunden:

$$21,89 \%.$$

Kondensation von 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Salicylaldehyd in Eisessig-Jodwasserstoff. Erwärmt man die Sulfonsäure mit Salicylaldehyd in Eisessig-Jodwasserstoff, so erhält man ein in Nadelchen kristallisierendes Produkt von tiefgrüner Farbe. Nach den Jod-Bestimmungen und den Elementaranalysen hätte man es mit einem Produkte zu tun, das 3 Atome Jod oder 1 Mol. HJ und 2 Jod aufgenommen hat. Da die Werte jedoch nur annähernd stimmten, so ist vorläufig die Frage nach der Konstitution dieser Verbindung noch nicht als gelöst zu betrachten. Es muß deshalb durch weitere Versuche noch ermittelt werden, ob durch Anlagerung von Jod an ein Jodid ein Perjodid entstanden ist, oder ob Jod nicht vielleicht substituierend aufgetreten ist. Beim Übergießen mit wäbrigem Ammoniak wird auf Grund von Analysen nur 1 Mol. Jodwasserstoff abgespalten, der Rest des Jods war weder mit schwefliger Säure, noch mit Natriumthiosulfat zu eliminieren.

Das also im Reaktionsprodukt enthaltene Jod ist nur zum Teil locker gebunden. Versuche, durch Anlagerung von Jodwasserstoff an das Hydrazon zu einem Jodid zu gelangen, führten vorläufig ebenfalls noch nicht zum Ziele, da trotz des schönen Aussehens solcher Produkte die Analysen über die Konstitution keinen Aufschluß gaben.

Als nicht abgeschlossen zu betrachten sind gleichfalls Versuche, welche die Darstellung von Phosphorsäurekondensations- und -additionsprodukten bezweckten. Es resultierten hierbei kristallinische, scheinbar einheitliche Produkte, doch schwankten die Werte für H_3PO_4 bei Produkten verschiedener Darstellung recht erheblich. Daß aber Hydrazonphosphate vorlagen, bestätigte die Umsetzung derselben mit wäßrigem Ammoniak und die Schmelzpunktsbestimmung des dann durch Kristallisation gereinigten Hydrazons.

Säureadditionsprodukte des p-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazons. Von diesem Hydrazon, dessen Darstellung und Eigenschaften in der vorangehenden Arbeit beschrieben sind, wurden ein Chlorid, Bromid und Sulfat dargestellt und analysiert.

p-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid,

Die in der üblichen Weise mit 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure und p-Oxybenzaldehyd in Eisessig-Chlorwasserstoff ausgeführte Kondensation gab blaugrüne Nadelchen des Hydrazonchlorides.

0,2228 g Substanz gaben 0,0856 g AgCl, entsprechend 9,49 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

Cl = 9,33

9,49 %.

p-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{21}H_{21}N_4OBr$. Die Kondensation wurde in Eisessig-Bromwasserstoff ausgeführt und lieferte schöne grüne Nadelchen des Hydrazonbromides.

464 Tröger u. Puttkammer: Über Säureadditionsprod.

0,1306 g Substanz gaben 0,0576 g AgBr, entsprechend 18,82 % Br.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$Br = 18,77$$

$$18,82 \%$$

p-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{21}H_{20}N_4O.H_2SO_4$. Aus Eisessig in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure kondensiert, erhält man das Hydrazonsulfat in dunkelblauen Nadelchen.

0,2810 g Substanz gaben 0,1472 g $BaSO_4$, entsprechend 22,01 % H_2SO_4 .

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$H_2SO_4 = 22,17$$

$$22,01 \%$$

Säureadditionsprodukte des Benzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazons. Obgleich die Darstellung eines analysenreinen Sulfats¹⁾ schon früher gelungen war, so waren doch auch schon Produkte erhalten worden, in denen aus den oben schon erörterten Gründen nicht normale Hydrazonsulfate vorlagen.

Nachstehende Versuche lehren, daß Hydrazonsalze bei Einhaltung der richtigen Versuchsbedingungen sich leicht darstellen lassen.

Benzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $C_{21}H_{21}N_4Cl = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CHC_6H_5.HCl$. Die Kondensation wurde sowohl in Eisessig-Chlorwasserstoff, als auch in alkoholischer Salzsäure durchgeführt und lieferte in beiden Fällen analysenreines Hydrazonchlorid.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Benzaldehyd in Eisessig-Chlorwasserstoff. Das Hydrazonchlorid bildet dunkelviolette Nadelchen.

0,1956 g Substanz gaben 0,0790 g AgCl, entsprechend 9,98 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$Cl = 9,74$$

$$9,98 \%$$

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Benzaldehyd in alkoholischer

¹⁾ Arch. Pharm. 244, 319.

Salzsäure. Sulfonsäure und Benzaldehyd wurden in Alkohol suspendiert und nach Zusatz von alkoholischer Salzsäure erwärmt. Das gebildete Hydrazonchlorid war ein wenig heller gefärbt, als das aus Eisessig erhaltene.

0,2890 g Substanz gaben 0,1134 g AgCl, entsprechend 9,70 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$Cl = 9,74$$

$$9,70 \%$$

Benzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{21}H_{21}N_4Br$. Die in Eisessig nach Zusatz von Eisessig-Bromwasserstoff ausgeführte Kondensation der Sulfonsäure mit Benzaldehyd lieferte das Hydrazonbromid in Form schwarzer Nadelchen, die einen violetten Oberflächenschimmer zeigten.

0,2330 g Substanz gaben 0,1078 g AgBr, entsprechend 19,69 % Br.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$Br = 19,56$$

$$19,69 \%$$

Benzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{21}H_{20}N_4.H_2SO_4$. Wie im Vorangehenden schon erwähnt, war es früher schon gelungen, zu einem analysenreinen Hydrazonsulfat zu gelangen, doch wurden auch Produkte anderer Zusammensetzung früher erhalten und analysiert. Da dieses Hydrazonsulfat verhältnismäßig leicht in Eisessig löslich ist, so wurde es aus schwefelsäurehaltigem Eisessig umkristallisiert, nachdem Umkristallisieren aus reinem Eisessig eine partielle Abspaltung der Schwefelsäure zur Folge gehabt hatte. Das reine Hydrazonsulfat bildete nach dem Kristallisieren ein blaues, filzig kristallinisches Produkt.

0,2338 g Substanz gaben 0,1288 g $BaSO_4$, entsprechend 23,14 % H_2SO_4 .

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$H_2SO_4 = 23,01$$

$$23,14 \%$$

Säureadditionsprodukte des m-Brombenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazons. Die Darstellung und Eigenschaften des freien Hydrazons sind in der vorangehenden Arbeit beschrieben. Der zu den Kondensationsversuchen benutzte m-Brombenzaldehyd wurde aus m-Nitro-

benzaldehyd dargestellt und wurde nur der bei 300 mm bei 155°—160° übergehende Anteil benutzt, da Siedekonstanz nicht zu erreichen war und andere Fraktionen zu wenig Brom enthielten. Die gewählte Fraktion besaß den richtigen Bromgehalt, wie nachstehende Analyse zeigt.

0,2364 g Substanz gaben 0,2396 g AgBr, entsprechend 43,13 % Br.
Brombenzaldehyd verlangt 43,24 % Br.

Kondensation

der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit m-Brombenzaldehyd in Eisessig-Bromwasserstoff; m-Brombenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{21}H_{20}N_4Br_2 = C_7H_7N:N.C_7H_6NH.N:CH.C_6H_4Br.HBr$. Das Hydrazonbromid bildet tief violett gefärbte Nadelchen.

0,2926 g Substanz gaben 0,2244 g AgBr, entsprechend 32,64 % Br.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

Br = 32,78

32,64 %.

Anlagerung von Bromwasserstoff an das m-Brombenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon. Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff auf das in Alkohol gelöste m-Brombenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon führte zu dem obigen Hydrazonbromid, das auf diese Weise als ein amorphes, bräunlich gefärbtes Produkt erhalten wurde.

0,0650 g Substanz gaben 0,0502 g AgBr, entsprechend 32,87 % Br.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

Br = 32,78

32,87 %.

m-Brombenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{21}H_{19}N_4Br.H_2SO_4$. Bei den ersten Versuchen von J. Tröger, G. Warnecke und F. Schaub¹⁾ über diesen Gegenstand waren Schwefelsäurewerte erhalten worden, die mit demjenigen eines Hydrazonsulfates sich nicht in Einklang bringen ließen. Zum Teil dürfte der zu solchen Versuchen benutzte, nicht ganz analysenreine Brombenzaldehyd daran Schuld gewesen sein. Die jetzt sowohl in Eisessig-, als auch

¹⁾ Arch. Pharm. 244, 324.

in Alkoholsuspension ausgeführten Kondensationsversuche lieferten auf das Hydrazonsulfat stimmende Werte.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfonsäure mit m-Brombenzaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure. Das so gewonnene Hydrazonsulfat bildete bronzegrüne Nadelchen.

0,3938 g Substanz gaben 0,1786 g BaSO_4 , entsprechend 19,05 % H_2SO_4 .

Berechnet auf die Formel

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 19,40$$

Gefunden:

$$19,05 \%$$

Kondensation in Alkohol-Schwefelsäure-Mischung. Das Reaktionsprodukt bildet gleichfalls Nadelchen, die ein wenig heller gefärbt sind, als das in Eisessig erhaltene Produkt.

0,2116 g Substanz gaben 0,0978 g BaSO_4 , entsprechend 19,41 % H_2SO_4 .

Berechnet auf die Formel

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 19,40$$

Gefunden:

$$19,41 \%$$

Anlagerung von Chlorwasserstoff an m-Chlorbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon;
m-Chlorbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid,

Das reine Hydrazon, dessen Darstellung und Eigenschaften in der vorangehenden Mitteilung beschrieben sind, wurde in Eisessiglösung mit Eisessigchlorwasserstoff versetzt. Das Chlorid fiel als amorphes bräunlich-violettes Pulver aus. Erhitzt man die Mischung im geschlossenen Rohre im Ölbad, so erfolgt Lösung des Chlorides, das beim Erkalten der Lösung in feinen violetten Nadelchen sich wieder ausscheidet.

0,0612 g Substanz gaben 0,0436 g AgCl , entsprechend 17,61 % Cl.

Berechnet auf die Formel

$$\text{Cl} = 17,77$$

Gefunden:

$$17,61 \%$$

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit p-Tolylaldehyd in Eisessig-Chlorwasserstoff; p-Tolyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\cdot\text{HCl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_7\text{H}_8\text{NH}$.

468 Tröger u. Puttkammer: Über Säureadditionsprod.

$\text{N}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3.\text{HCl}$. Der nach der Gattermann-Kochschen Synthese bereitete p-Tolylaldehyd gab mit der Sulfonsäure unter den genannten Bedingungen kondensiert, das Hydrazonchlorid als sandig kristallinisches, violettes Pulver.

0,2214 g Substanz gaben 0,0858 g AgCl, entsprechend 9,58 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$\text{Cl} = 9,37$$

$$9,58 \%$$

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Cuminol in Eisessig-Chlorwasserstoff; p-Isopropylbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4.\text{HCl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N}:\text{N}.\text{C}_7\text{H}_6\text{NH}.\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_4.\text{C}_3\text{H}_7.\text{HCl}$. Kondensiert man Cuminol mit der Sulfonsäure in Eisessig-Chlorwasserstoff, so erhält man das Hydrazonchlorid als ein tief rotvioletttes Kristallmehl.

0,2270 g Substanz gaben 0,0802 g AgCl, entsprechend 8,74 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$\text{Cl} = 8,73$$

$$8,74 \%$$

Anlagerung von Chlorwasserstoff an p-Isopropylbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon. Gibt man zu dem Hydrazon alkoholische Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Lösung des abgeschiedenen Produktes, so scheidet sich beim Erkalten das Hydrazonchlorid ab.

0,2664 g Substanz gaben 0,0916 g AgCl, entsprechend 8,59 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$\text{Cl} = 8,73$$

$$8,59 \%$$

p-Isopropylbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4.\text{HBr}$, wird beim Erwärmen von 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure und Cuminol in Eisessigsuspension unter Zugabe von Eisessig-Bromwasserstoff als schwarzes Kristallpulver mit violetttem Schimmer erhalten.

0,3170 g Substanz gaben 0,1298 g AgBr, entsprechend 17,43 % Br.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$\text{Br} = 17,78$$

$$17,43 \%$$

p-Isopropylbenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4.\text{H}_2\text{SO}_4$. Das Sulfat war trotz

verschiedener Versuche nicht in kristallinischem Zustande zu gewinnen, sondern bildete schlammige, schwer absaugbare Massen, die hartnäckig Schwefelsäure zurückhielten, so daß sich hierdurch das kleine Plus an Schwefelsäure bei der Analyse erklärt. In getrocknetem Zustande zeigte das Hydrazonsulfat schön grünen Oberflächenglanz.

- I. 0,3266 g Substanz gaben 0,1662 g BaSO_4 , entsprechend 21,37 % H_2SO_4 .
 II. 0,2466 g Substanz gaben 0,1248 g BaSO_4 , entsprechend 21,26 % BaSO_4 .

Berechnet auf die Formel

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 20,94$$

Gefunden:

I.	II.
21,37	21,26 %.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit m-Nitrobenzaldehyd; m-Nitrobenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot \text{HCl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} : \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$. Bei der Kondensation aus Eisessig-Chlorwasserstoff wurde das Hydrazonchlorid in Form dunkelgrüner, feiner Nadelchen erhalten.

0,4148 g Substanz gaben 0,1380 g AgCl , entsprechend 8,61 % Cl.

Berechnet auf die Formel

$$\text{Cl} = 8,67$$

Gefunden:

$$8,61 \%.$$

m-Nitrobenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot \text{HBr}$. Das aus Eisessig-Bromwasserstoff-Suspension kondensierte Hydrazonbromid bildete ein aus feinen Nadelchen bestehendes Kristallpulver von rot-violetter Farbe.

0,2674 g Substanz gaben 0,1118 g AgBr , entsprechend 17,79 % Br.

Berechnet auf die Formel

$$\text{Br} = 17,62$$

Gefunden:

$$17,79 \%.$$

m-Nitrobenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Kondensiert man die 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit m-Nitrobenzaldehyd in Eisessig-Suspension unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure, so scheidet sich das Hydrazonsulfat als schön cantharidengrüner kristallinischer Körper ab, der sich

470 Tröger u. Puttkammer: Über Säureadditionsprod.

aus schwach schwefelsäurehaltigem Eisessig umkristallisieren ließ.

0,0754 g Substanz gaben 0,0378 g BaSO_4 , entsprechend 21,06 % H_2SO_4 .

Berechnet auf die Formel

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 20,81$$

Gefunden:

$$21,06 \%$$

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit p-Nitrobenzaldehyd; p-Nitrobenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$. Dieses Hydrazonchlorid entsteht, wenn man p-Nitrobenzaldehyd mit der Sulfonsäure in Eisessig-Chlorwasserstoff erwärmt. Es bildet blauviolette Nadelchen.

0,2236 g Substanz gaben 0,0776 g AgCl , entsprechend 8,58 % Cl.

Berechnet auf die Formel

$$\text{Cl} = 8,67$$

Gefunden:

$$8,58 \%$$

p-Nitrobenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Das analog der m-Verbindung hergestellte Produkt bildet tief grüne Nadelchen.

0,6220 g Substanz gaben 0,3084 g BaSO_4 , entsprechend 20,83 % H_2SO_4 .

Berechnet auf die Formel

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 20,81$$

Gefunden:

$$20,83 \%$$

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Anisaldehyd; p-Methoxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{HCl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH}:\text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot \text{HCl}$. Die in Eisessig-Chlorwasserstoff-Suspension ausgeführte Kondensation lieferte das Hydrazonchlorid in Form schön blauer Nadelchen.

0,2078 g Substanz gaben 0,0736 g AgCl , entsprechend 8,76 % Cl.

Berechnet auf die Formel

$$\text{Cl} = 8,99$$

Gefunden:

$$8,76 \%$$

p-Methoxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{HBr}$. Die Kondensation erfolgte in Eisessigsuspension unter Zusatz von Eisessig-Brom-

wasserstoff. Das Hydrazonbromid zeigt kristallinische Beschaffenheit und eine prächtig blaue Farbe.

0,2506 g Substanz gaben 0,1068 g AgBr, entsprechend 18,18 % Br.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$Br = 18,22$$

$$18,18 \%$$

p-Methoxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{22}H_{22}N_4O \cdot H_2SO_4$. Das Hydrazonsulfat resultierte bei der Kondensation aus schwach schwefelsäurehaltigem Eisessig in stahlblauen Nadelchen.

0,1764 g Substanz gaben 0,0912 g BaSO₄, entsprechend 21,72 % H₂SO₄.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$H_2SO_4 = 21,49$$

$$21,72 \%$$

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Zimtaldehyd. Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $C_{23}H_{22}N_4 \cdot HCl = C_7H_7N:N \cdot C_7H_6NH:N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \cdot HCl$. Die in Eisessig-Chlorwasserstoff besonders leicht eintretende Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Zimtaldehyd lieferte graublaue Nadelchen des Hydrazonchlorides.

0,0710 g Substanz gaben 0,0256 g AgCl, entsprechend 8,91 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$Cl = 9,10$$

$$8,91 \%$$

Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid, $C_{23}H_{22}N_4 \cdot HBr$. Die analog dem Hydrazonchloride vorgenommene Kondensation mit Eisessig-Bromwasserstoff ergab braunschwarze lockere Nadelchen des Hydrazonbromides.

0,2810 g Substanz gaben 0,1194 g AgBr, entsprechend 18,08 % Br.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$$Br = 18,39$$

$$18,08 \%$$

Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat, $C_{23}H_{22}N_4 \cdot H_2SO_4$. Ein Kondensationsprodukt des Zimtaldehyds mit der Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure in Eisessig ist schon von J. Tröger, G. Warnecke und

F. Schaub¹⁾ dargestellt und analysiert worden. Auf Grund damals ausgeführter Analysen mußte angenommen werden, daß in den damals erhaltenen blaugrünen Kristallen nicht das gewünschte Hydrazonsulfat, sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung:

vorlag. Bei dem jetzt mit absolut analysenreiner Sulfonsäure unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Kondensationsversuchen war es jedoch in keinem einzigen Falle möglich, ein anderes Produkt, als ein Hydrazonsulfat zu erhalten von der Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4.\text{H}_2\text{SO}_4$. Die Analysen wiesen sogar sämtlich etwas hohen Schwefelsäuregehalt auf, ein Fehler, der leicht zu erklären ist, da man einerseits die Produkte selbst mit Eisessig nicht zu lange auswaschen darf, weil sonst Schwefelsäure abgespalten wird, andererseits die Schwefelsäure jedoch nur schwer zu entfernen ist. Am besten gelangt man zum Ziele, wenn man die noch feuchten abgesaugten Reaktionsprodukte auf Tonteller aufstreicht und dann im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Ein annähernd so geringer Gehalt an Schwefelsäure, wie ihn das früher analysierte Produkt zeigte, konnte nur beim mehrmaligen Nachwaschen mit Alkohol erhalten werden.

Kondensation in Eisessig unter Zugabe von etwas konzentrierter Schwefelsäure. Man erhält auf diese Weise ein bronzegrünes, aus feinen Nadelchen bestehendes Kristallpulver.

0,2882 g Substanz gaben 0,1492 g BaSO₄ entsprechend 21,73 % H₂SO₄.

Berechnet auf die Formel

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 21,68$$

Gefunden:

$$21,73 \%$$

Kondensation aus Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Das so bereitete Hydrazonsulfat bildete Nadelchen, die im auffallenden Lichte schön grün, im durchscheinenden violett gefärbt sind. Die gleiche Farbe zeigte die essigsäure Lösung.

¹⁾ Arch. Pharm. 244, 324.

0,3096 g Substanz gaben 0,1620 g BaSO_4 , entsprechend 21,98 % H_2SO_4 .

Berechnet auf die Formel

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 21,68$$

Gefunden:

$$21,98 \%$$

Anlagerung von Schwefelsäure an Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon in Eisessig-Alkohol-Lösung. Das so hergestellte Hydrazonsulfat bildete ein bräunlich-grünes Pulver, das selbst beim Erwärmen im Ölbad nur schwer in Lösung ging und nicht in kristallinischem Zustande erhalten werden konnte.

0,1678 g Substanz gaben 0,0878 g BaSO_4 , entsprechend 21,94 % H_2SO_4 .

Berechnet auf die Formel

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 21,68$$

Gefunden:

$$21,94 \%$$

Anlagerung von Jodwasserstoff an Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon in Alkohol-Eisessig-Lösung; Cinnamyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonjodid, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4 \cdot \text{HJ}$. Nach vergeblichen Versuchen, durch direkte Kondensation des Zimtaldehydes mit der Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure unter Zusatz von mit Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig zu dem Hydrazonjodid zu gelangen, wurde schließlich das reine Cinnamylidendimethylazobenzolhydrazon dargestellt, und sowohl in der Kälte, um reduzierenden Wirkungen des Jodwasserstoffs vorzubeugen, als auch in der Wärme mit Eisessig-Jodwasserstoff behandelt. Nach sorgfältigem Auswaschen des Säureadditionsproduktes mit Eisessig-Äther (zur Beseitigung von etwaigem, vom Jodwasserstoff stammenden Jod) wurde aus dem in der Kälte bereiteten Produkte ein lockeres kristallinisches schwarzblaues Pulver erhalten, während das in der Wärme hergestellte Produkt ein dunkelblaues, spezifisch schweres Kristallmehl darstellt.

I. 0,2066 g des in der Kälte erhaltenen Produktes gaben 0,1038 g AgJ , entsprechend 27,16 % J.

II. 0,2098 des in der Wärme dargestellten Produktes gaben 0,1044 g AgJ , entsprechend 26,90 % J.

Berechnet auf die Formel

$$J = 26,35$$

Gefunden:

I. II.

27,16 26,90 %.

Obwohl die Analysenwerte nicht ganz einwandfrei sind, kann kaum ein anderes Produkt, als das Hydroazonjodid vorliegen. Dieser Umstand ist um so merkwürdiger, als die Hydrazone, die mit Anisaldehyd und mit o-Oxybenzaldehyd auf gleiche Weise wie das Hydrazon des Zimtaldehydes mit Jodwasserstoff behandelt, Werte lieferten, die keine Schlüsse auf die Konstitution dieser Verbindungen gestatteten. Anscheinend addieren die Hydrazone des Anis- und o-Oxybenzaldehyds drei Moleküle Jodwasserstoff. Daß beim Zimtaldehyd Hydrazonsalze vorliegen, beweist die Bildung von Hydrazon beim Übergießen mit Ammoniak. Die Jodide des Anis- und o-Oxybenzaldehydhydrazons tun dies nicht.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit p-Amidobenzaldehyd. Diese Kondensation aus Eisessig-Chlorwasserstoff lieferte ein bronzegrünes Kristallpulver, dessen Untersuchung ebenso wie diejenige eines Sulfates noch nicht abgeschlossen ist. Jedenfalls wird von dem gebildeten Hydrazon mehr wie 1 Mol. Säure aufgenommen. Vielleicht addiert auch die Amidogruppe noch 1 Mol. Säure, doch ist diese Vermutung bisher noch nicht einwandfrei auf analytischem Wege bewiesen.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit p-Dimethylamidobenzaldehyd; p-Dimethylamidobenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, -sulfat, -bromid. Das Hydrazonchlorid und -sulfat bildeten schlammige amorphe Massen, deren Analysen bisher noch keine befriedigenden Resultate gaben. Eigenartiger Weise lieferte die Kondensation mit Eisessig-Bromwasserstoff ein braunschwarzes, kristallinisches Produkt, das nach dem Bromgehalte der Formel

entspricht.

Analysen verschiedener Kondensationsprodukte gaben die nachstehenden Werte.

- I. 0,5816 g Subst. gaben 0,4088 g AgBr, entsprechend 29,91 % Br.
 II. 0,5978 g Subst. gaben 0,4222 g AgBr, entsprechend 30,05 % Br.

Berechnet auf die Formel

$$\text{Br} = 30,01$$

Gefunden:

I.	II.
29,91	30,05 %.

Versuche, durch Anlagerung von Salzsäure oder Schwefelsäure an die Hydrazone des Amidobenzaldehyds und Dimethylamidobenzaldehyds zu wohl charakterisierten Produkten zu gelangen, lieferten negative Resultate.

Auch mit einem Keton der Fettreihe, dem Aceton, wurde ein Kondensationsversuch ausgeführt.

Kondensation der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Aceton; Aceton-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$. Die in der üblichen Weise ausgeführte Kondensation gab das Hydrazonchlorid. Dasselbe bildet ein braunrotes Kristallpulver.

- I. 0,1322 g Substanz gaben 0,3122 g CO_2 und 0,0792 g H_2O , entsprechend 64,41 % C und 6,70 % H.

- II. 0,2432 g Subst. gaben 0,1096 g AgCl, entsprechend 11,14 % Cl.

Berechnet auf die Formel

$$\text{Cl} = 11,21$$

$$\text{C} = 64,46$$

$$\text{H} = 6,32$$

Gefunden:

I.	II.
—	11,14 %
64,41	—
6,70	— „

Als letzter Beweis, daß es die nach Abspaltung der Sulfongruppe aus der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure frei gewordene NH_2 -Gruppe des Hydrazins ist, die mit dem Aldehyd bzw. dem Keton in Reaktion tritt, kann die Bildung des o-Oxybenzyliden-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorides (siehe oben) aus dem freien Dimethylazobenzolhydrazin und Salicylaldehyd gelten. Die Darstellung des Hydrazins durch Abspaltung der Sulfongruppe aus der Hydrazinsulfonsäure war schon von J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling¹⁾ mit negativem Erfolg versucht worden. Der Grund des Mißlingens ist in einer zu lange dauernden Einwirkung der die Sulfongruppe abspaltenden Agentien auf die Sulfonsäure zu suchen. Auch jetzt

¹⁾ Dies. Journ. [2] 72, 527.

wurden anfangs ölige Produkte erhalten, die in ätherischer Lösung mit HCl-Gas behandelt, ein rotes Kristallpulver lieferten, dessen Analyse aber keine für Dimethylazobenzolhydrazinchlorid stimmenden Werte gab. Zwar reduzierte ein solches Spaltungsprodukt energisch Silberlösung, doch gab es mit aromatischen Aldehyden auf Zusatz starker Mineralsäuren kein Hydrazonsalz, was ja an einem Farbumschlag leicht festzustellen ist. Aus der Reduktion der Silberlösung hätte man eventuell auf die Anwesenheit einer Hydrazingruppe schließen können. Die Sulfongruppe konnte andererseits nicht sehr fest gebunden sein, da schon in der Kälte eine Kondensation eintrat, wenn man zur Hydrazinsulfonsäure und Aldehyd in Eisessig oder Alkohol eine Lösung von Mineralsäure in Eisessig zutropfen ließ. Sehr bald erfolgte in solchem Falle ein Farbumschlag von Rot (Sulfonsäure) nach Violett (Hydrazonsalz). Um nun zu dem Dimethylazobenzolhydrazin zu gelangen, verfährt man am besten in folgender Weise. Die in reichlich Alkohol suspendierte Sulfonsäure wird mit einigen Kubikzentimetern alkoholischer Salzsäure versetzt und nur so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine tief dunkelrote Lösung entstanden ist. Die Sulfongruppe ist dann schon abgespalten, da die Sulfonsäure in alkoholischer Salzsäure unlöslich ist, während darin das salzsaure 2,3-Dimethylazobenzol-4-hydrazin leicht löslich ist. Man kann sich von dem Verschwinden der Sulfonsäure leicht überzeugen, wenn man eine Probe der Reaktionsflüssigkeit mit verdünntem wässrigem Ammoniak übersättigt und dann mit Äther schüttelt. War noch unzersetzte Sulfonsäure zugegen, so hatte sich das Ammoniumsalz gebildet, das der wässrigen Flüssigkeit eine gelbe Farbe erteilt, weil dieses Salz in Äther unlöslich ist, während das Hydrazin vom Äther leicht aufgenommen wird. Gibt man nun zu der vorher getrockneten ätherischen Ausschüttelung einige Tropfen Salicylaldehyd, etwas Eisessig und Eisessig-Chlorwasserstoff, so erfolgt beim Erwärmen ein Farbumschlag von Rot nach Violett. Verdunstet man hierauf den Eisessig, so hinterbleiben schöne grüne Nadelchen des Hydrazonchlorides, das, wie nachstehende Analyse zeigt, für o-Oxybenzylidendimethylazobenzolhydrazonchlorid den richtigen Chlorgehalt zeigte und mit Ammoniak umgesetzt das

bei 131° — 132° schmelzende, früher schon beschriebene o-Oxybenzylidendimethylazobenzolhydrazon gab.

0,0715 g Substanz gaben 0,0270 g AgCl, entsprechend 9,34 % Cl

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$C_{21}H_{21}N_4O.Cl$:

Cl = 9,33

9,34 %.

Auf Grund vorliegender Versuche muß man annehmen, daß, wenn 2,3-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart starker Mineralsäuren kondensiert wird, nur Hydrazonsalze sich bilden, und sind etwaige andere Befunde bei früheren Versuchen teils durch die große Empfindlichkeit der entstehenden Produkte, teils durch nicht absolute Reinheit der als Ausgangsmaterial benutzten Sulfonsäure zu erklären.