

483. O. Wallach und L. Kiepenheuer: Ueber die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Belli vor einiger Zeit gezeigt,¹⁾ dass Azoxybenzol, $(C_6H_5N)_2O$, bei schwachem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in eine isomere Verbindung, $C_{12}H_{10}N_2O$, übergeht, welche mit dem gewöhnlichen Oxyazobenzol, $C_6H_5N \equiv N \cdots C_6H_4OH$, in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit hat. Da durch die betreffenden Versuche indess es noch nicht mit vollkommener Sicherheit dargethan war, ob die neue Verbindung mit dem bekannten Oxyazobenzol identisch oder nur isomer sei, so haben wir die Untersuchung noch einmal aufgenommen und wollen die erhaltenen Resultate kurz mittheilen.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren der beiden aus verschiedenen Quellen stammenden Verbindungen, $C_{12}H_{10}N_2O$, aus Alkohol und Chloroform, erhielten wir für beide den übereinstimmenden Schmelzpunkt 152° .

Wir haben weiter die beiden Verbindungen zu acetyliren versucht. Zu dem Zweck wurde zunächst das auf gewöhnlichem Wege gewonnene Oxyazobenzol einige Stunden mit Essigsäureanhydrid an aufsteigendem Kühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem gelben krystallinischen Brei. Zur Entfernung der überschüssig vorhandenen Säure und des nicht umgewandelten Oxyazobenzols wurde zuerst mit Wasser gewaschen, schliesslich das rückständige Produkt aus Alkoholäther umkrystallisirt. Man erhält so orangefarbene, blättrige Krystalle vom Schmp. $84-85^\circ$, deren Analyse zeigte, dass der gewünschte Essigäther des Oxyazobenzols vorlag:

	Berechnet f. $C_{14}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	70.00	70.38 pCt.
H	5.00	5.22 -

Das Acetoxyazobenzol, $C_6H_5N \equiv N \cdots C_6H_4O(COCH_3)$ siedet oberhalb 360° unter theilweiser Zersetzung. In Alkohol und Aether ist es schwieriger löslich als Oxyazobenzol, in welches es durch Behandlung mit Alkalien leicht wieder zurückgeführt werden kann.

Als nun in gleicher Weise die Verbindung $C_{12}H_{10}N_2O$ aus Azoxybenzol mit Essigsäureanhydrid gekocht wurde, resultirte eine gleichfalls bei $84-85^\circ$ schmelzende Acetverbindung, die auch in allen übrigen Eigenschaften der eben beschriebenen durchaus ähnlich war.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 525.

Bei der Behandlung der beiden Oxyazobenzole verschiedenen Ursprungs mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht erhielten wir in beiden Fällen ein Binitrophenol, das bei 109—110°, nach dem Sublimiren bei 110—111° schmolz. Die Eigenschaften dieses Nitrophenols stimmen am besten, aber doch nicht ganz mit denen des gewöhnlichen, beim Nitriren von Phenol erhältlichen Binitrophenol überein. Es ist wohl möglich, dass wir keine ganz einheitliche Substanz unter Händen hatten: da für unsere Untersuchung aber lediglich die Thatsache von Interesse war, dass das gewöhnliche Oxyazobenzol beim Behandeln mit Salpetersäure unzweifelhaft dieselbe Verbindung liefert wie das aus Azoxybenzol dargestellte, so haben wir vorläufig den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Endlich haben wir die Produkte noch einmal sorgfältig verglichen, welche durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die beiden Oxyazobenzole entstehen und für beide den übereinstimmenden Schmp. 145° gefunden, so dass wir auf Grund der angeführten Thatsachen mit Bestimmtheit jetzt angeben können, dass beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure das Azoxybenzyl in das gewöhnliche, bekannte Oxyazobenzol sich umwandelt.

Wie man diese Umwandlung deuten kann, ist schon in der vorigen Mittheilung hervorgehoben worden.

Wir möchten bei der Gelegenheit noch die Mittheilung einiger Beobachtungen über den letzterwähnten, durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Oxyazobenzol entstehenden Körper anschliessen.

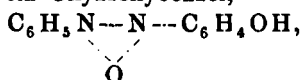
Die Angaben von Kekulé und Hidegh, dass man bei Behandlung des Oxyazobenzols mit Phosphorpentachlorid zu einer Verbindung von der Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2$ gelangt, können wir vollständig bestätigen. Wir erhielten:

Berechnet f. $C_{12}H_{10}N_2O_2$			Gefunden		
C	67.29	67.10	67.52	67.08	67.23 pCt.
H	4.67	4.94	4.96	4.76	4.92 -
N	13.08	13.29	12.90	—	— -

Die Ausbeute an dem reinen, in orangegelben Nadeln krystallisirenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol schwer löslichen Körper ist eine sehr mangelhafte. Sie wird beeinträchtigt durch gleichzeitig entstehende Schmierer, die hartnäckig von dem gelben Körper zurückgehalten werden. Wir fanden, dass sich die Ausbeute verbessert, wenn man das rohe Reaktionsprodukt statt mit Wasser mit wässrigem Ammoniak behandelt.

Trägt man in die alkoholische Lösung der gelben Verbindung metallisches Natrium ein, so schlägt die gelbe Farbe der Lösung alsbald in ein tiefes rothbraun um und in der alkalischen Flüssigkeit befindet sich nun Oxyazobenzol, das auch abgeschieden und analysirt

wurde. Diese Rückverwandlung des Körpers durch Natrium in das um ein Atom Sauerstoff ärmere Ausgangsprodukt, würde eine starke Stütze für die von Kekulé¹⁾ früher ausgesprochene Vermuthung sein, dass die Verbindung ein Oxyazoxybenzol,



sei, wenn andere Thatsachen dieser Auffassung nicht im Wege ständen. Gegen dieselbe spricht, dass das Produkt unlöslich in Alkalien ist. Ferner haben wir vergeblich versucht es durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, ja selbst durch Erwärmen damit auf 180—200° in eine Acetverbindung überzuführen. Diese Thatsachen machen aber das Vorhandensein einer an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppe unwahrscheinlich. Eine genaue Beobachtung des Reaktionsverlaufs zwischen Phosphorpentachlorid und Oxyazobenzol lehrt nun weiter, dass bei der Reaktion wahrscheinlich zunächst ein phosphorhaltiges Zwischenprodukt entsteht, welches erst beim Behandeln mit Wasser oder Alkalien die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ liefert. Durch diese Beobachtung wird man der Erkenntniss der Constitution der gelben Substanz näher geführt. Diesbezügliche Schlüsse möchten wir aber zurückhalten, bis noch weitere Versuche vorliegen.

484. G. Gustavson: Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums bei niedrigen Temperaturen.

(Eingegangen am 21. November; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums verhalten sich zu Aluminiumbromid und Bromwasserstoff ganz anders, als aromatische Kohlenwasserstoffe. Sie gehen unmittelbar keine direkte Verbindung mit Aluminiumbromid ein, wie Benzol und dessen Homologe, sondern werden zersplittet. Untersucht worden sind verschiedene Fraktionen des amerikanischen Petroleumäthers (Ligroin) (hauptsächlich das bei 67—70° constant siedende Hexan), das durch starkes Abkühlen aus amerikanischem Kerosin abgeschiedene Paraffin und verschiedene Fraktionen des kaukasischen, durch Schwefelsäure und Natronlauge gereinigten Kerosins. Löst man in diesen Kohlenwasserstoffen (im Paraffin bei einer den Schmelzpunkt etwas übersteigenden Temperatur) Aluminiumbromid auf und leitet alsdann

¹⁾ Diese Berichte III, 285.