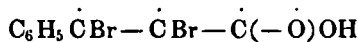


bei 120° schmelzende der Umwandlung in ein Indonaphtenderivat unterliegt, während die sogenannte  $\alpha$ -Säure unverändert bleibt<sup>1)</sup>.

Die Isomerie der beiden isomeren Säurepaare beruht wohl nur auf einer verschiedenen Befriedigung der in folgenden Formeln durch Punkte angedeuteten Affinitäten:



oder wie ich es auszudrücken vorziehe, auf einer verschiedenartigen Ausfüllung (— durch Aneinanderlegen der Atome —) der an den bezeichneten Atomen freien Plätze.

Anschütz<sup>2)</sup> hat eine ähnliche Auffassung von jenen Isomerieverhältnissen; gerade die von demselben für die  $\beta$ -Bromzimmtsäure gewählte Formel scheint mir indessen mit deren Umwandlung in ein Ketoindonaphtenderivat nicht vereinbar. Bei einer späteren Gelegenheit werde ich darauf zurückkommen können.

Die Zimmtsäure selbst wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht in ein Keton verwandelt, ich glaube, wir sollen deshalb die Zimmtsäure mit ihren Derivaten in folgender Weise als zusammengehörig zusammenstellen:

Schmelzpunkt 133°, Zimmtsäure, —

Schmelzpunkt 131°, Monobromzimmtsäure, Schmelzpunkt 120°

Schmelzpunkt 139°, Dibromzimmtsäure, Schmelzpunkt 100°

### 334. B. Fischer und H. Wimmer: Zur Bildung der Oxyazoverbindungen.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft XX. 372 und 904 machen die Herren K. Heumann und L. Oeconomides Mittheilung über die Bildung von Oxyazoverbindungen durch Einwirkung von Phenolen auf Diazoamidokörper. — Der Eine von uns hat die gleiche Reaction seit längerer Zeit schon durchgearbeitet und dieselbe in einer vom 10. November 1886 datirten Patentanmeldung dem Kaiserlichen

<sup>1)</sup> Die dritte isomere Säure (Schmelzpunkt 153.5) liefert nach Erlenmeyer (diese Berichte XIX, 936) mit concentrirter Schwefelsäure Benzoylessigsäure und Bromacetophenon, über das Verhalten der vierten Säure (Schmelzpunkt 159—160°) wissen wir noch nichts.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1388.

Patentamt eingereicht. In Folge der genannten Veröffentlichungen sind wir nunmehr genöthigt, die bisher erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, und werden uns darauf beschränken, lediglich diejenigen Reactionen mitzutheilen, welche von den genannten Herren noch nicht veröffentlicht wurden. Generell möchten wir bemerken, dass in der That die Bildung von Oxyazoverbindungen aus Diazoamidoverbindungen und Phenolen eine allgemein gültige ist, soweit die betreffenden Phenole überhaupt im Stande sind, Oxyazoverbindungen einzugehen.

Die Reaction verläuft am besten in der Weise, dass man die Diazoverbindung in das etwas über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzte Phenol einträgt; sie tritt aber auch ein beim Erhitzen alkoholischer Lösungen von Phenolen mit Diazoamidoverbindungen. Im letzteren Falle werden namentlich besonders schöne Krystalle erhalten.

#### Diazoamidobenzol und Resorcin.

Ein Molekül Diazoamidobenzol (Schmelzpunkt  $97^{\circ}$ ) wurde in etwas mehr als ein Molekül geschmolzenes Resorcin eingetragen und etwa eine halbe Stunde auf  $115^{\circ}$  erhalten. Das Reactionsproduct wurde in Natronlauge eingetragen und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers konnte die im Rückstand verbliebene Base als Anilin identificirt werden. Dagegen gelang es nicht, auch nur Spuren vorhandenen Amidoazobenzols nachzuweisen. Wir legen auf diesen Umstand besonders Werth, weil daraus hervorzugehen scheint, dass das zur Darstellung benutzte Diazoamidobenzol kein Amidoazobenzol enthielt <sup>1)</sup>. Die filtrirte alkalische Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und das ausfallende Bioxyazobenzol durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, bezw. Fällen der alkoholischen Lösung durch Wasser gereinigt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt der Verbindung, die sich in allen ihren Eigenschaften als das erwartete Bioxyazobenzol erwies, bei  $168^{\circ}$  constant.

Die Analyse ergab:

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_2$	
N 13.08	13.23 pCt.

Es ist vielleicht nicht ohne Interesse darauf hinzuweisen, dass auch bei dieser Reaction sich die beiden von Will und Pukall <sup>2)</sup> beobachteten isomeren Modificationen des Bioxyazobenzols gebildet haben müssen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 641.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1122.

Diazoamido-*o*-toluol und Resorcin.

In etwas mehr als ein Molekül geschmolzenes Resorcin wurde ein Molekül Diazoamido-*o*-toluol eingetragen, im Uebrigen genau so verfahren, wie dies eben für das Bioxyazobenzol angegeben wurde. Das aus alkalischer Lösung durch Essigsäure gefällte Oxyazoprodukt schmolz schliesslich constant bei 178°. (Frühere Beobachtungen geben den Schmelzpunkt zu 176° an.) Die Analyse bestätigte, dass der erhaltene Körper das schon früher beschriebene Orthoazotoluol-Resorcin war.

Berechnet		Gefunden
für	$C_7H_7N_2C_6H_3(OH)_2$	
N	12.28	12.04 pCt.

## Diazoamidoxylol-Resorcin.

In etwas mehr als ein Molekül geschmolzenes Resorcin wurde ein Molekül Diazoamidoxylol, welches beiläufig bemerkt in nicht krystallisirtem Zustand angewendet wurde, eingetragen. Das Reactionsproduct wurde in Natronlauge gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Essigsäure ausgeschieden und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Körper bildet feurigrothe Nadeln, die bei 205—206° schmelzen. Zur Controle wurde die gleiche Verbindung durch Einwirkung von Diazoxylolchlorid auf Resorcin in der von Wallach <sup>1)</sup> angegebenen Weise unter Zusatz von Natriumacetat dargestellt. Dieser Körper zeigte den gleichen Schmelzpunkt, so dass an der Identität beider nicht zu zweifeln war.

Berechnet		Gefunden
für	$C_8H_9N_2C_6H_3(OH)_2$	
N	11.57	11.76 pCt.

Diazoamidobenzol und  $\beta$ -Naphtol.

Auch hier wurde so verfahren, dass in etwas mehr als ein Molekül geschmolzenes  $\beta$ -Naphtol ein Molekül Diazoamidobenzol eingetragen und etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Es bildet sich dabei sofort der Oxyazokörper, indessen war die Reindarstellung der Verbindung insofern mit Schwierigkeit verknüpft, als die Azoderivate des  $\beta$ -Naphtols in Alkalien ausserordentlich schwer löslich sind. Es wurde daher so verfahren, dass zu den noch heissen Reactionsmassen Alkohol zugefügt wurde. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden zunächst, um den vorhandenen Ueberschuss von Naphtol zu entfernen, mit Natronlauge, hierauf, um das gebildete Anilin zu beseitigen, mit verdünnter Salzsäure behandelt und schliesslich wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es resul-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 28.

tirten mennigerothe Nadeln mit prachttvoll grünem Reflex, welche bei  $134^{\circ}$  schmolzen. Zum Vergleich wurde aus Diazobenzolchlorid und  $\beta$ -Naphtol in alkalischer Lösung das Diazobenzol- $\beta$ -naphtol dargestellt, welches im reinen Zustande gleichfalls bei  $134^{\circ}$  schmolz; auch im Uebrigen erwiesen sich beide Körper als identisch.

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5N_2C_{10}H_6OH$	
N 11.29	11.43 pCt.

#### Diazoamido-*p*-toluol und $\beta$ -Naphtol.

Das erwartete Diazo-*p*-toluol- $\beta$ -naphtol wurde in derselben Weise wie die entsprechende Benzolverbindung durch Eintragen von Diazoamido-*p*-toluol in geschmolzenes  $\beta$ -Naphtol gebildet und in der gleichen Weise wie die vorher beschriebene Verbindung gereinigt. Der Schmelzpunkt blieb nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei  $134-135^{\circ}$  constant. Die zum Vergleich aus Diazo-*p*-toluolchlorid und  $\beta$ -Naphtol dargestellte Verbindung (Diazo-*p*-toluol- $\beta$ -naphtol) schmolz gleichfalls bei  $134-135^{\circ}$ . Da ausserdem Zincke und Rathgen<sup>1)</sup> für diese Substanz den gleichen Schmelzpunkt angeben, hatten wir keinen Grund an der Reinheit der Substanz zu zweifeln. Wir möchten indessen bei dieser Gelegenheit auf die eigenthümliche Thatsache hinweisen, dass zwei Derivate des Benzols und Toluols sich durch den Schmelzpunkt so wenig unterscheiden. Im Uebrigen bildete das Diazo-*p*-toluol- $\beta$ -naphtol ausgezeichnet schöne, granatrothe Nadeln mit lebhaftem grünem Reflex.

Berechnet	Gefunden
für $C_7H_7N_2C_{10}H_6OH$	
N 10.68	11.03 pCt.

#### Diazoamido-*o*-toluol und $\beta$ -Naphtol.

Ein Molekül Diazoamido-*o*-toluol wurde in geschmolzenes  $\beta$ -Naphtol (etwas mehr als ein Molekül) eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt. Auch hier trat Bildung der Oxyazoverbindung sehr bald ein; das Reactionsproduct wurde, wie vorher beschrieben, gereinigt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Diazo-*o*-toluol- $\beta$ -naphtol in Form tiefrother Blättchen mit lebhaftem grünem Reflex erhalten, die bei  $131-131.5^{\circ}$  (Zincke und Rathgen geben l. c. für diese Verbindung den Schmelzpunkt  $131^{\circ}$  an) schmolzen.

Berechnet	Gefunden
für $C_7H_7N_2C_{10}H_6OH$	
N 10.68	10.83 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2490.

Soweit die bis jetzt erhaltenen Resultate. Wir werden, da die allgemeine Gültigkeit dieser Reaction von uns unabhängig von den Veröffentlichungen der Herren Heumann und Oeconomides gefunden wurde, diese Arbeit und zwar im Einverständniss mit Hrn. Prof. Heumann weiter fortsetzen.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

### 335. B. Fischer und H. Wimmer: Zur Kenntniss der Diazoamidoverbindungen.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren hatte der Eine von uns ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Diazoamidobenzol mitgetheilt.<sup>1)</sup>

Dasselbe beruhte darauf, dass von zwei Molekülen Anilin in salzsaurer Lösung das eine durch Zusatz von Natriumnitrit in Diazobenzolchlorid verwandelt und hierauf durch Eintragen von Natriumacetat die Bildung des Diazoamidobenzols vermittelt wurde. Der Schmelzpunkt wurde damals zu 98° angegeben, abweichend von früheren Angaben, nach welchen das Diazoamidobenzol bei 91° schmelzen sollte. Diese Mittheilung scheint keine grosse Beachtung gefunden zu haben, wenigstens theilen Staedel und Bauer<sup>2)</sup> gleichfalls eine Methode zur Darstellung von Diazoamidobenzol mit, ohne dass jedoch über den Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindung irgend welche Angaben gemacht wären.

Wir haben inzwischen Gelegenheit gehabt, sowohl die von uns als die von Staedel und Bauer angegebene Methode zu vergleichen, und zunächst gefunden, dass allerdings nach beiden Diazoamidobenzol sich leicht darstellen lässt und dass dasselbe nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 98° zeigt. Zugleich aber möchten wir darauf aufmerksam machen, dass beide Methoden gleich einfach sind, dass sich dagegen nach der von dem Einen von uns angegebenen sowohl einfache als auch gemischte Diazoamidoverbindungen darstellen lassen.

Die in dem vorhergehenden Aufsatz »zur Bildung der Oxyazoverbindungen« mitgetheilte Reaction durch Zusammenbringen von Diazoamidoverbindungen mit Phenolen musste voraussichtlich ein Mittel

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 641.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1952.