

370. Heinrich Goldschmidt und Robert Brubacher:
Ueber die Oxyazokörper.

[Mitgetheilt von H. Goldschmidt.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Vorliegende Arbeit ist gleich einer früheren über denselben Gegenstand¹⁾ in der Absicht unternommen worden, zu entscheiden, ob die Oxyazokörper wirklich, wie es der Name andeutet, hydroxylirte Azokörper oder aber Hydrazone von Chinonen sind. Ich halte es nämlich, wie ich schon mehrmals zu betonen Gelegenheit hatte, für sehr wohl möglich, die wahre Constitution solcher als tautomer bezeichneter Verbindungen auf chemischem Wege zu erkennen, so gut, wie andere Constitutionsfragen lösbar sind. Die Ansichten, die ich früher²⁾ über die Ursache des doppelsinnigen Reagirens mancher Körper ausgesprochen habe, halte ich noch heute vollständig aufrecht.

In der oben citirten Arbeit von Rosell und mir war die Constitutionsbestimmung der Oxyazokörper auf folgende Weise versucht. Die *p*-Oxyazokörper wurden mit Phenylcyanat behandelt, wobei Additionsproducte entstanden. Diese wurde zu reduciren versucht, um nachzuweisen, ob der Rest C₆H₅NHCO an Stickstoff oder Sauerstoff gebunden sei. Die Reduction ergab indessen nicht das gewünschte Resultat. Bei Anwendung von Zinnchlorür fand ein zu weit gehender Zerfall statt, Zinkstaub und Essigsäure bewirkten Anlagerung zweier Wasserstoffatome, aber keine Spaltung. Aus den Eigenschaften der so gewonnenen Hydrazokörper, ihrer Unlöslichkeit in Alkalien und ihrer leichten Verseifbarkeit, glaubten wir schliessen zu dürfen, dass sie Phenylcarbaminsäureester von Oxyhydrazobenzolen seien, woraus die Phenolformel der Oxyazokörper abgeleitet wurde. Die Versuche, Phenylcyanat auf Oxyazokörper der Orthoreihe einwirken zu lassen, schlugen fehl. Wir konnten unter den von uns angewandten Bedingungen keine Einwirkung erzielen.

Vor einem Jahr habe ich die Untersuchung der Oxyazokörper gemeinschaftlich mit Hrn. R. Brubacher wieder aufgenommen. Wir haben uns mit der Reduction der Acetate und Benzoate der Oxyazokörper beschäftigt. Hierbei zeigte es sich, dass die Ester der *p*-Oxyazokörper sich genau so verhielten, wie die Einwirkungsproducte von Phenylcyanat. Sie gingen durch Zinkstaub und Essigsäure in Hydrazoverbindungen über. Bei den Orthoverbindungen hingegen liess sich, in einigen Fällen wenigstens, durch genanntes Reductionsmittel eine Spaltung des Moleküls in zwei Theile bewirken und damit die Stellung

¹⁾ Goldschmidt u. Rosell, diese Berichte XXIII, 487.

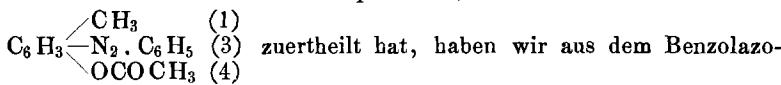
²⁾ Diese Berichte XXIII, 253.

des Acylrestes feststellen. Es fragt sich nun, ob man aus dieser auf die Constitution der Oxyazokörper selbst schliessen kann. Ich halte dies für berechtigt. Man hat bei der Einwirkung von Säureanhydriden auf Verbindungen, welche unter anderen Umständen doppelsinnig reagiren, stets einheitliche Substitutionsprodukte erhalten. Das gleichzeitige Auftreten zweier structurisomerer Acetyl- oder Benzoylederivate ist meines Wissens niemals beobachtet worden. Fälle, wie das von Nef (Ann. Chem. Pharm. 258, 261) beobachtete Auftreten isomerer Benzoylederivate des Succinylbernsteinsäureesters kommen hier nicht in Betracht; denn in allen diesen Isomeren befindet sich die Benzoylgruppe an Sauerstoff gebunden. Die Isomerie beruht hier auf Verschiebungen der Doppelbindungen im hydrirten Benzolkern. Auch hat es sich ergeben, dass in allen Fällen, in welchen man tautomere Körper mit Phenylcyanat einerseits, mit Essigsäureanhydrid andererseits in Reaction bringen konnte, analoge Derivate erzielt werden. Wie sehr die Acetylierung zur Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen geeignet ist, haben gerade in der letzten Zeit die Untersuchungen von Hantzsch über die isomeren Aldoxime¹⁾ dargethan. Wenn es demnach gelungen ist, die Stellung des Säurerestes in den Estern von Oxyazokörpern festzustellen, so ist damit die Constitution dieser Körperklasse erkannt. Unsere Versuche, deren Beschreibung nun folgt, haben für die Hydrazonformel entschieden.

I. Ortho oxyazokörper.

Reduction des Acetylbenzolazo-*p*-kresols mit Zinkstaub und Essigsäure.

Das Acetat des Benzolazo-*p*-kresols, dem man bisher die Formel



p-kresol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bereitet. Wir fanden den Schmelzpunkt dieses Körpers höher, als angegeben ist (67—68°²⁾), nämlich bei 87—88°. Um uns zu überzeugen, dass wirklich das Acetat vorlag, wurde eine Analyse vorgenommen.

0.1731 g gaben 17.9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 721 mm Druck.

Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂
N 11.15	11.02 pCt.

Zum Zwecke der Reduction wurde das Acetat in kaltem Alkohol gelöst; dann wurde Zinkstaub eingetragen und etwas verdünnte Essig-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 13.

²⁾ Noëting und Kohn, diese Berichte XVIII, 353.

säure zugegossen. Die gelbe Farbe der Lösung verschwand sofort. Beim Abfiltriren von überschüssigem Zinkstaub färbte sich die Anfangs ganz farblose Flüssigkeit dunkel. Bei Wasserzusatz trat nur unbedeutende Trübung ein. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt und dann mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein krystallisirter Körper zurück, der durch Umlenkristallisiren aus verdünntem Weingeist sich reinigen liess. So wurden farblose, durchsichtige Blättchen erhalten, welche bei 112° schmolzen. Diese Eigenschaften sprachen dafür, dass Acetanilid vorlag. In der That gab sich die Substanz als solches zu erkennen. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr wurde sie in Anilin und Essigsäure, die durch die Kakodylreaction nachgewiesen wurde, gespalten. Die Analyse bestätigte gleichfalls das Vorliegen von Acetanilid.

0.1671 g gaben 15.6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 705 mm Druck.

Gefunden	Ber. für C_8H_9NO
N 10.13	10.37 pCt.

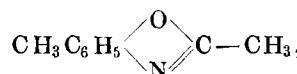
Die Ausbeute an Acetanilid ist eine gute. Aus 3 g des Benzolazokresolacetats wurden bei einem Versuch 1.09 g Acetanilid gewonnen, entsprechend 69 pCt. der Theorie.

Das zweite Reactionsproduct, das beim Ausschütteln der angesäuerten Reductionsflüssigkeit in der Lösung zurückblieb, erwies sich

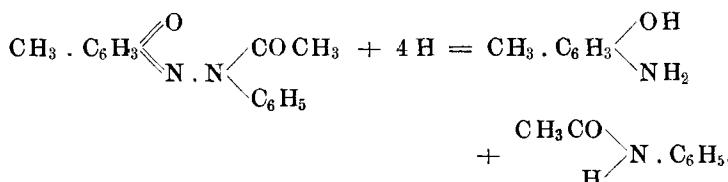
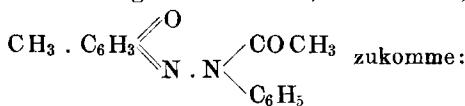
als Amido-*p*-kresol, $C_6H_3\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ N \\ | \\ OH \end{array}\begin{array}{c} (1) \\ (3) \\ (4) \end{array}$.

Ein derartiger Verlauf der Reaction ist unter Zugrundelegung der üblichen Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3 < \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ OCOCH_3 \end{array}$ nicht gut zu erklären.

Als Spaltungsproducte einer solchen Verbindung hätte man einerseits Anilin zu erwarten, andererseits etwa Aethenylamidokresol,



oder vielleicht Amidokresol und Essigsäure. Das Ergebniss des Versuches drängt vielmehr dazu, anzunehmen, dass dem Acetat die Formel



Dann ist aber das Benzolazo-*p*-kresol das Phenylhydrazone des *o*-Toluchinons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Consequenter Weise müssen dann alle Oxyazokörper als Hydrazone aufgefasst werden. Ich werde daher in dieser Abhandlung für diese Körperklasse die Hydrazonformeln anwenden.

Gegen die oben gegebene Deutung des Verlaufs der Reduction lassen sich Einwände erheben. Man könnte, was allerdings wenig wahrscheinlich wäre, annehmen, dass die bei der Reduction verwendete Essigsäure bei der Bildung des Acetanilids betheiligt sei. Um dies zu widerlegen, wurde das Aetat des Benzolazokresols statt mit Essigsäure und Zinkstaub mit Ameisensäure und Zinkstaub reducirt. Die Reactionsproducte waren dieselben: Amidokresol und Acetanilid.

Ein anderer Einwand wäre der folgende: W. Böttcher¹⁾ hat gefunden, dass bei der Reduction des *o*-Nitrophenolbenzoats, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array}$ (1) mit Zinn und Salzsäure das Benzoylamido-

phenol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (2)' entsteht. Die Benzoylgruppe würde demnach während des Reduktionsvorgangs vom Sauerstoff an den Stickstoff wandern. Man könnte sich nun vorstellen, dass bei der Reduction des Acetylbenzolazokresols eine ähnliche Wanderung der Acetylgruppe stattfinde. Immerhin wäre es dabei sonderbar, dass sie das entferntere der beiden Stickstoffatome bevorzugen würde. Dann hat aber Böttcher nachgewiesen, dass das Benzoylamidophenol gar nicht das directe Reduktionsproduct ist, sondern zuerst vielmehr die

Anhydrobase $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entsteht, die unter Wasseraufnahme

in das Benzoylamidophenol übergeht. Wollte man bei der oben beschriebenen Bildung von Acetanilid ein ähnliches Zwischenprodukt annehmen, so käme man zu der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$,

die höchst unwahrscheinlich ist.

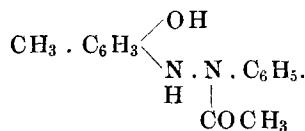
Wir haben uns übrigens von der Unhaltbarkeit der Annahme einer solchen Wanderung des Acetylrestes direct überzeugen können. Böttcher hat die von ihm beobachteten Umlagerungen bei der Reduction des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure sowie mit Zinkstaub erhalten. Wir haben nun versucht, ob eine ähnliche Erscheinung bei dem von uns angewandten Reductionsverfahren wahrnehmbar sei.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 622.

o-Nitrophenolbenzoat wurde in alkoholischer Lösung in der Kälte mit Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure behandelt. Als die filtrirte Lösung in Wasser gegossen wurde, schied sich reichlich *o*-Amidophenol aus. Zinkstaub und verdünnte Essigsäure bewirken demnach gar nicht die Umlagerung.

Reduction des Acetylbenzolazo-*p*-kresols mit Natriumamalgam und Essigsäure.

Wir haben beobachtet, dass bei der oben beschriebenen Reduction der Acetylverbindung mitunter, wenn nur sehr wenig Essigsäure angewendet worden war, beim Fällen mit Wasser sich ein sehr zersetlicher weisser Körper ausschied. Der Gedanke lag nahe, dass als erstes Reactionsproduct ein Hydrazokörper entstehe, der bei weiterer Reduction in Amidokresol und Acetanilid zerfällt. Um diesen Zwischenkörper zu isoliren, wurde in der Weise verfahren, dass in die mit Essigsäure versetzte alkoholische Lösung des Acetylbenzolazokresols $2\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam eingetragen wurde. Die Reduction ging sehr langsam vor sich und benötigte viel mehr Amalgam, als der Theorie entspricht. Die Reactionsmasse wurde immer sauer gehalten. Um die Oxydation des Reactionsproductes zu verhindern, wurde die Reduction in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen, wie auch die Weiterverarbeitung in mit Kohlensäure gefüllten Gefässen stattand. Als die alkoholische Lösung entfärbt war, wurde sie mit Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein weisser Niederschlag aus, der aus mikroskopischen länglichen Blättchen bestand. Die trockene Substanz schmolz bei $124-125^{\circ}$. Sie war von sehr veränderlicher Natur. Schon beim Liegen an der Luft färbte sie sich gelb. Beim Umkrystallisiren trat Zersetzung ein. Aus diesem Grund wurde der Körper in dem Zustand, wie er durch das Ausfällen aus der Lösung erhalten wurde, analysirt. Zwei vollständige Analysen, die mit Präparaten von zwei Darstellungen ausgeführt wurden, ergaben, dass die neue Verbindung aus dem Acetylkörper durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen entstanden war. Sie ist demnach Acetylbenzolhydrazo-*p*-kresol,



I. 0.1648 g gaben 0.4271 g Kohlensäure und 0.093 g Wasser.

II. 0.1925 g gaben 0.5002 g Kohlensäure und 0.1106 g Wasser.

III. 0.1405 g gaben 14 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 726 mm Druck.

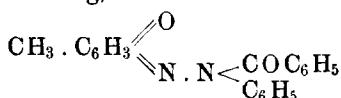
IV. 0.1542 g gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff, bei 17° und 732 mm Druck.

	I.	II.	Gefunden	III.	IV.	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂
C	70.68	70.75	—	—	—	70.31 pCt.
H	6.27	6.38	—	—	—	6.25 »
N	—	—	10.95	10.99	—	10.94 »

Wird der Hydrazokörper mit Natronlauge übergossen, so löst er sich sofort mit rothgelber Farbe auf. In dieser Lösung ist er nicht mehr im unveränderten Zustand enthalten. Wird die alkoholische Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, so tritt Zerfall in Amidokresol und Acetanilid ein.

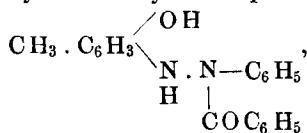
Reduction des Benzoylbenzolazo-*p*-Kresols.

Diese Verbindung, der die Formel



zuzutheilen ist, wurde aus dem Benzolazokresol sowohl mittelst Benzoylchlorid, als auch mittelst Benzoësäureanhydrid bereitet und mit allen von Noelting und Kohn angegebenen Eigenschaften erhalten. Die Reduction wurde in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure vorgenommen. Sie ging nicht so weit, wie bei der Acetylverbindung, sondern führte nur zu einem Hydrazokörper. Dieser wurde aus der weingeistigen Lösung mit Wasser ausgefällt. Zur Reinigung wurde er in Benzol gelöst und daraus durch Ligroin wieder ausgeschieden. So wurden weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 151 bis 152° erhalten. Die Analyse ergab, dass ein

Benzoylbenzolhydrazo-*p*-kresol,



vorlag.

- I. 0.1555 g gaben 0.4282 g Kohlensäure und 0.083 g Wasser.
- II. 0.1715 g gaben 13.9 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 722 mm Druck.

	I.	II.	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂
C	75.09	—	—	75.47 pCt.
H	5.93	—	—	5.66 »
N	—	8.71	—	8.80 »

Wird der Körper mit Alkali behandelt, so bleibt er Anfangs ungelöst. Bald aber geht er mit gelber Farbe in Lösung, wobei er aber Zersetzung erleidet. Die Unlöslichkeit in Alkalien stimmt mit der oben angeführten Formel nicht gut überein. Auch bei den übrigen,

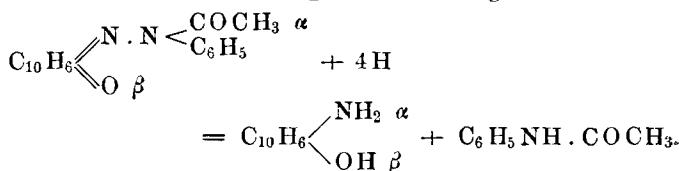
von uns dargestellten Hydrazokörpern fiel diese Eigenthümlichkeit auf. Trotzdem scheint mir dieses Zurücktreten des Phenolcharakters bei den Hydrazokörpern nicht in Betracht zu kommen gegenüber Thatsachen, wie die oben mitgetheilte Bildung von Acetanilid.

Reduction der Acetyl- und der Benzoylverbindung
des Benzolazo- β -naphtols.

Bezüglich des Acetylbenzolazo- β -naphtols finden sich in der Literatur zwei Angaben. Denaro¹⁾ will diesen Körper durch Erhitzen des Oxyazokörpers mit Essigsäureanhydrid auf 200° erhalten haben und beschreibt ihn als braunrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 95°. Andererseits haben Meldola und East²⁾ die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vorgenommen und ein bei 117° schmelzendes Product erhalten. Wir haben zunächst Benzolazo- β -naphtol einige Stunden mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht. So erhielten wir ein scheinbar einheitliches Product, das bei 94° schmolz und offenbar die von Denaro beschriebene Substanz war. Bei der Analyse ergab es sich aber, dass ein Gemenge von Acetylbenzolazo- β -naphtol mit nicht acetyliertem Oxyazokörper vorlag (N gef. 10.28 pCt., ber. für das Acetat 9.65 pCt.). Auch das Verhalten bei der Reduction sprach für diese Annahme.

Wurde das Erhitzen mit Essigsäureanhydrid längere Zeit fortgesetzt, so entstand das von Meldola und East beschriebene Acetat vom Schmelzpunkt 117°. Dieses wurde der Reduction unterworfen.

Die Reduction wurde in der Weise vorgenommen, dass in die alkoholische Lösung der Acetylverbindung Zinkstaub eingetragen wurde, worauf wir solange Essigsäure zufügten, bis die rothe Farbe verschwunden war. Dann wurde die filtrirte Flüssigkeit, die sich bald dunkel färbte, mit Wasser verdünnt, wobei fast gar keine Trübung eintrat. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Eindampfen reichliche Mengen von Acetanilid, das durch seine charakteristischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Krystallform) identifizirt wurde. In der wässerigen Flüssigkeit war Amido- β -naphtol enthalten, das sich durch die Ueberführung in β -Naphtochinon zu erkennen gab. Die Reduction ist demnach nach folgender Gleichung verlaufen:



¹⁾ Gazzetta chimica 15, 407.

²⁾ Journ. of the chem. soc. 55, 117.

Das Benzoylbenzolazo- β -naphtol, das von Meldola und Morgan¹⁾ beschrieben ist, gewannen wir durch längeres Kochen einer Benzollösung von Benzolazo- β -naphtol mit der berechneten Menge Benzoylchlorid. Die Reduction nahmen wir in gleicher Weise vor, wie diejenige des Acetats. Beim Eingießen der vom Zinkstaub abfiltrirten Lösung in salzsäurehaltiges Wasser schied sich ein reichlicher weisser Niederschlag aus. Aus verdünntem heissem Weingeist umkrystallisiert wurde das Reactionsproduct in glänzenden durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 160° erhalten. Es erwies sich als Benzanilid. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° zerfiel es in Avilin und Benzoësäure. Die Analyse gab ein auf Benzanilid stimmendes Resultat.

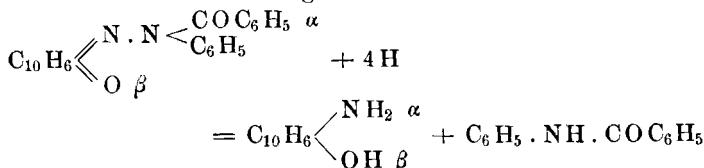
0.1652 g gaben 10.9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 718 mm Druck.

Gefunden Ber. für C₁₃H₁₁NO

N 7.08 7.11 pCt.

Aus 1.14 g Benzoylbenzolazo- β -naphtol wurden 0.3825 g Benzanilid erhalten. Dies sind 60 pCt. der Theorie.

Neben Benzanilid war, wie leicht nachgewiesen werden konnte, Amido- β -naphtol entstanden. Die Reduction war demnach in diesem Fall nach der Gleichung

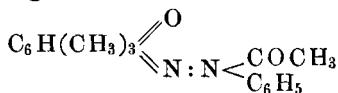


verlaufen.

Während also beim Benzolazo-*p*-kresol Acetat und Benzoat bei der Reduction ein ungleiches Verhalten zeigen, reagiren die entsprechenden Derivate des Benzolazo- β -naphtols gleichartig.

Reduction des Acetylbenzolazo- ψ -cumenols.

Diese Verbindung, die nach unserer Ansicht



zu formuliren ist, wurde durch anhaltendes Kochen des Benzolazo- ψ -cumenols mit Essigsäureanhydrid bereitet. Das aus Alkohol umkrystallisierte Acetat bildete rothgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 73—74°.

0.1519 g gaben 14.2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 723 mm Druck.

Gefunden Ber. für C₁₇H₁₈N₂O₂

N 10.03 9.93 pCt.

¹⁾ Journ. of the chem. soc. 55, 115.

Als die alkoholische Lösung des Acetyl derivats mit Zinkstaub und wenig Essigsäure unter Kühlung reducirt wurde, schied sich bei Zusatz von Wasser ein weisser Körper aus, der aus Benzol und Ligroin umkristallisiert, weisse Blättchen bildete. Diese schmolzen bei 123° unter Rothfärbung. Der Analyse zufolge war ein Hydrazokörper entstanden.

0.151 g gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 709 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_2$
N 10.02	9.85 pCt.

Der Körper ist demnach Acetylbenzolhydrazo- ψ -cumenol, $C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)_3OH$

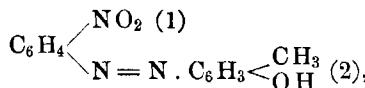


Wird die Reduction bei Anwesenheit von viel Essigsäure und ohne zu kühlen vorgenommen, so geht sie weiter. Offenbar findet Zerfall in Amido- ψ -cumenol und Acetanilid statt. Mangel an Substanz verhinderte die nähere Untersuchung des Vorganges.

Wir versuchten auch, die Benzoylverbindung des Benzolazo- ψ -cumenols darzustellen, um dessen Verhalten bei der Reduction zu studiren. Es gelang uns aber nicht, auch wenn noch so lange mit Benzoylchlorid gekocht wurde, eine Einwirkung zu erzielen. Ebenso blieb auch Benzoësäureanhydrid wirkungslos.

o-Nitrobenzolazo-*p*-kresol und sein Acetat.

Diese Verbindung, nach der bisherigen Formulirung



nach unserer Schreibweise $C_6H_3(CH_3) \begin{array}{c} O \\ || \\ N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{array}$ wurde

durch Einwirkung von *o*-Nitrodiazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von *p*-Kresol bereitet. Die Ausbeute war eine ziemlich geringe. Der aus Alkohol umkristallisierte Körper bildet rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 118° .

0.1215 g gaben 18.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 709 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N 16.45	16.34 pCt.

Das Acetyl derivat, $C_6H_3(CH_3) \begin{array}{c} O \\ || \\ N \cdot N < COCH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \cdot NO_2 \end{array}$, wird durch

anhaltendes Kochen des Oxyazokörpers mit Essigsäureanhydrid bereitet. Aus Alkohol umkristallisiert, stellt es gelbe prismatische Nadeln vor, welche bei $99-100^{\circ}$ schmelzen.

0.1536 g	gaben 20.1 ccm feuchten Stickstoff bei 23.5° und 717 mm Druck.
Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₃
N 13.88	14.05 pCt.

Die Reduction des Körpers wurde in der Absicht unternommen, hierbei zu Anhydrobasen zu gelangen. Indessen war das mittelst Zinkstaub und Essigsäure erhaltene Reductionsproduct nicht zum Kry stallisiren zu bringen. Die geringe, uns zur Verfügung stehende Menge der Acetylverbindung gestattete nicht, die Untersuchung in dieser Richtung weiter zu führen.

II. Paraoxyazokörper.

Wie schon oben erwähnt, geben die Acetyl- und Benzoylderivate der *p*-Oxyazokörper bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure nur Hydrazoverbindungen. Diese sind sämmtlich in Alkalien unlöslich, was nicht für die Hydrazonformel zu sprechen scheint. Trotzdem kann man einen Unterschied in der Constitution der Oxyazokörper der Ortho- und der Parareihe nicht annehmen, da ja auch das Benzoylbenzolhydrazo-*p*-kresol diese Unlöslichkeit zeigt. Dann ist aber noch eine weitere Thatsache gefunden worden, welche für die Hydrazonnatur der Paraverbindungen spricht. Wie weiter unten gezeigt wird, liefert das Acetyl derivat des *p*-Toluolazophenols bei der Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure eine offenbar der Diphenylreihe angehörige Verbindung, welche Phenolcharakter zeigt, was mit der Formel des Acetyl derivats, C₆H₄^{OCOCH₃}N=N.C₆H₄.CH₃, nicht im Einklang steht.

Reduction des Acetoxoxyazobenzols.

Das bei 84—85° schmelzende Acetyl derivat wurde in üblicher Weise in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und etwas Essigsäure reducirt. Die Entfärbung trat momentan ein. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Wasserzusatz einen weissen Niederschlag. Dieser wurde durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. So wurden weisse, flache Nadeln erhalten, welche bei 114—115° unter Rothfärbung schmolzen. In Alkohol ist der Körper leicht löslich, ebenso in Benzol, wenig in Ligroin. Die Lösungen färben sich an der Luft bald gelb. Die Analyse stimmte auf ein Hydrazoproduct.

I. 0.1774 g gaben 0.4506 g Kohlensäure und 0.0957 g Wasser.

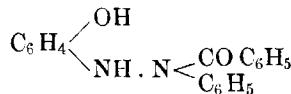
II. 0.2186 g gaben 23.6 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 722 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂
	I.	II.	
C	69.28	—	69.42 pCt.
H	5.99	—	5.78 »
N	—	11.54	11.57 »

Der Körper muss seiner Entstehungsweise nach als Acetyl-oxyhydrazobenzol, $C_6H_3<\begin{matrix} OH \\ | \\ NH \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ COCH_3 \end{matrix}$ (nach der bisherigen Auffassung $C_6H_4<\begin{matrix} OCOCH_3 \\ | \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$) betrachtet werden.

Reduction des Benzoxyloxyazobenzols.

Die in genau derselben Weise, wie beim Acetat ausgeführte Reduction ergab ein Product, das, aus Benzol und Ligroin umkristallisiert, weisse, drusenförmig angeordnete Prismen ergab. Der Körper ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich und schmilzt bei 173° unter Rothfärbung. Er ist Benzoxyloxyhydrazobenzol,



$(C_6H_4<\begin{matrix} OCOC_6H_5 \\ | \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ nach der alten Schreibweise).

0.2755 g gaben 22.6 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 725 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_2$
N 9.24	9.21 pCt.

Reduction des Acetyl-p-toluolazophenols mit Zinkstaub und Essigsäure.

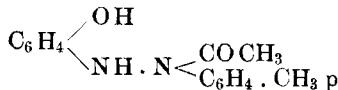
Das noch nicht beschriebene Acetyl-derivat des *p*-Toluolazophenols entsteht aus demselben durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid. Der aus Alkohol umkristallisierte Körper bildet orangegelbe, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 95° . Die Analyse ergab, dass wirk-

lich Acetyl-*p*-toluolazophenol $C_6H_4<\begin{matrix} O \\ | \\ N \cdot N < \begin{matrix} CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \\ \backslash \\ C_6H_5 \end{matrix}$, entstanden war.

0.1779 g gaben 19 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 715 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_2O_2$
N 11.30	11.02 pCt.

Das in üblicher Weise gewonnene Reductionsproduct war nach dem Umkristallisiren aus Benzol und Ligroin ein in kleinen, weissen Prismen krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 106° . Die Analyse ergab, dass ein Acetyl-*p*-toluolhydrazophenol,



vorlag.

- I. 0.1752 g gaben 0.4508 g Kohlensäure und 0.101 g Wasser.
 II. 0.1534 g gaben 15.9 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 721 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂
	I.	II.	
C	70.18	—	70.31 pCt.
H	6.30	—	6.25 »
N	—	11.06	10.94 »

Gleich allen übrigen Hydrazokörpern färbt sich auch dieser beim Liegen an der Luft bald gelb. Seine Lösungen werden noch schneller oxydiert.

Reduction des Acetyl-p-toluolazophenols mit Zinkstaub und Schwefelsäure.

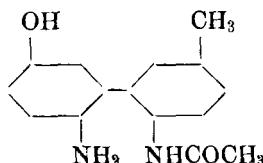
Die Reduction mit Schwefelsäure ging auffallender Weise langsamer vor sich, als die mit Essigsäure. Während letztere momentan verläuft, musste die mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure versetzte alkoholische Lösung ziemlich lange auf dem Wasserbad erwärmt werden, bis völlige Entfärbung eintrat. Als eine Probe der Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt wurde, ging viel p-Toluidin in Lösung, ein Beweis, dass ein Theil der Substanz vollständig gespalten war. Gleichzeitig färbte sich aber die alkalische Flüssigkeit intensiv blau, was für das Vorhandensein einer neuen Verbindung sprach. Um diese zu isoliren, wurde die stark saure Reactionsflüssigkeit mit Wasser versetzt und mehrmals mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine weisse Krystallmasse zurück, die durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Weingeist gereinigt wurde. Wir erhielten so weisse, sternförmig angeordnete Blättchen, welche bei 141° schmolzen. Die Analyse ergab, dass ein Isomeres des oben beschriebenen Hydrazokörpers vorlag.

- I. 0.1555 g gaben 0.3999 g Kohlensäure und 0.0952 g Wasser.
 II. 0.134 g gaben 13.8 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 718 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂
	I.	II.	
C	70.14	—	70.31 pCt.
H	6.80	—	6.25 »
N	—	11.07	10.94 »

Die Verbindung ist in Säuren löslich, doch kann sie solchen Lösungen durch Aether entzogen werden. In starker Natronlauge löst sie sich ebenfalls. Diese Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft intensiv blau. Aus diesem Verhalten folgt, dass sie ein Amidophenol sein muss. Offenbar ist durch die Einwirkung der Schwefelsäure eine Umlagerung des bei der Reduction zuerst entstehenden Hydrazokörpers

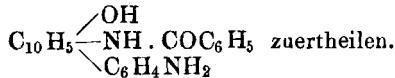
in ein Derivat des Diphenyls vor sich gegangen. Da in dem Hydrazokörper beide Parastellen besetzt sind, so muss die Verknüpfung der beiden Benzolkerne in der Orthostellung zum Stickstoff erfolgt sein. Die Constitution der bei 141° schmelzenden Verbindung ist wohl durch folgendes Schema auszudrücken:



Dass eine phenolartige Verbindung entsteht, beweist deutlich, dass im Ausgangskörper, dem Acetyl-*p*-toluolazophenol, die Acetylgruppe nicht an den Sauerstoff, sondern vielmehr an Stickstoff gebunden ist. Die Hydrazonformel ist demnach auch für die Paraoxyazokörper berechtigt.

Noch sei eine Farbenreaction des Acetyldiamidoxyphenyltolyls erwähnt. Wird zu der sauren Lösung desselben ein Tropfen Eisenchlorid zugefügt, so tritt eine dunkelrothe Färbung ein, während sich ein dunkelgefärbter Körper abscheidet. Die Verbindung soll übrigens, wie auch die Einwirkungsprodukte stark saurer Reduktionsmittel auf andere Acylverbindungen von Oxyazokörpern, noch eingehender untersucht werden.

Bei der Reduction des Benzoylbenzolazo- β -naphtols haben Meldola und Morgan¹⁾ ein analoges Derivat des Phenylnaphtyls gefunden, das Benzoyldiamidoxyphenyl, dem sie die Formel



ψ -Cumolazophenol und seine Derivate.

Das ψ -Cumolazophenol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N.NH.C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \end{array}$, das unseres

Wissens noch nicht beschrieben ist, haben wir durch Einwirkung von Diazo- ψ -cumolchlorid, $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3\overset{1}{\text{CH}}_3\overset{2}{\text{CH}}_3\overset{4}{\text{CH}}_3\overset{5}{\text{N}_2}\text{Cl}$, (1 Mol.) auf in Natron gelöstes Phenol (1 Mol.) dargestellt. Aus der alkalischen Lösung wird der Oxyazokörper am besten durch Kohlensäure ausgefällt, da er durch starke Säuren verharzt wird. Zur Reinigung wird der Niederschlag in starker Ammoniakflüssigkeit gelöst und daraus durch Kohlensäure wieder abgeschieden. So wird das ψ -Cumolazophenol in reinem Zustand gewonnen.

¹⁾ Journ. of the chem., soc. 55, 125.

0.1595 g gaben 17.6 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 721 mm Druck.

N Gefunden Ber. für C₁₅H₁₆N₂O
11.89 11.67 pCt.

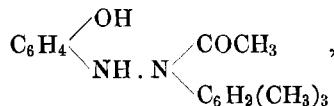
Die Verbindung bildet kleine, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 94°; sie ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Alkalien lösen sie mit rothgelber Farbe.

raus durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Aus Alkohol krystallisiert sie in langen, orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 105° .

0.1906 g gaben 17.8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 718 mm Druck.

Gefunden Ber. für C₁₇H₁₈N₃O₃
N 9.92 9.93 pCt.

Durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf die weinigeistige Lösung obiger Verbindung wird leicht ein Hydrazokörper erzeugt. Dieser, das Acetyl- ψ -cumolhydrazophenol,



bildet nach dem Umkristallisiren aus Benzol und Ligroin lange, farblose, büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei $102-103^{\circ}$ unter Rothfärbung schmelzen.

0.141 gaben 13.1 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 719 mm Druck.

Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₂
N 9.84	9.85 pCt.

Reduction des Acetats und Benzoats von Benzolazo- *a*-naphtol.

Das schon bekannte Acetylbenzolazo- α -naphthol¹⁾ gibt bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure einen Hydrazokörper, das

Acetylbenzolhydrazo- α -naphtol C₁₀H₆

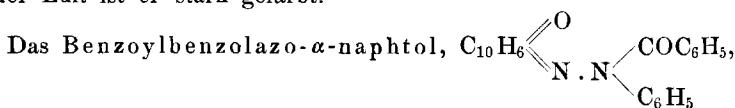
cher aus Benzol und Ligroin umkristallisiert, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 157° bildet.

0.1209 g gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 714 mm Druck.

Gefunden Ber. für C₁₈H₁₆N₂O₂
 N 10.01 9.59 pCt.

¹⁾ Zincke und Bindewald, diese Berichte XVII, 3026.

Der Körper ist äusserst oxydabel. Schon nach kurzem Liegen an der Luft ist er stark gefärbt.

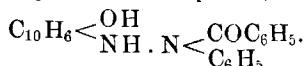


haben wir durch anhaltendes Kochen einer Benzollösung des Benzol-azo- α -naphthols mit der berechneten Menge Benzoylchlorid bereitet. Nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Alkohol erhielten wir es in rothgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 118° .

0.2474 g gaben 18.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 707 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{16}N_2O_2$
N 7.86	7.96 pCt.

Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht daraus das Benzoylbenzolhydrazo- α -naphthol,



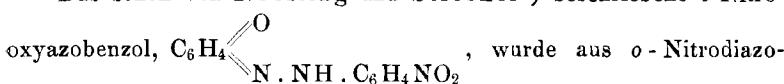
Aus Benzol und Ligroin umkristallisiert, bildet es kleine Prismen, welche bei 162° unter Rothfärbung schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

0.1582 g gaben 12.1 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 715 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}N_2O_2$
N 8.23	7.91 pCt.

Versuche zur Reduction des Acetyl- α -nitrooxyazobenzols.

Das schon von Noelting und Stricker¹⁾ beschriebene α -Nitro-



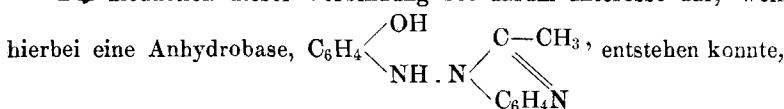
benzolchlorid und einer alkalischen Phenollösung dargestellt. Die Acetylierung geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid sehr leicht vor sich. Das Acetyl derivat, $C_6H_4\begin{array}{c} O \\ \diagdown \\ N \cdot N \end{array}\begin{array}{c} COCH_3 \\ \diagup \\ C_6H_4NO_2 \end{array}$, das durch mehr-

maliges Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt war, bildete gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 109° .

0.1519 g gaben 20.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 730 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$
N 15.14	14.73 pCt.

Die Reduction dieser Verbindung bot darum Interesse dar, weil



was ein neuer Beweis für die Auffassung der Oxyazokörper als Hy-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2998.

drazone gewesen wäre. Auch war es möglich, durch weitere Spaltung zum Aethenylphenyldiamin zu gelangen. Indessen wurden bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure nur schlecht krystallisirende Producte erhalten, so dass bei der Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials von einem eingehenderen Studium dieses Vorgangs abgesehen werden musste. Beim Kochen des Acetyl nitrooxyazobenzols mit Zinn und Salzsäure trat vollständiger Zerfall ein. Aus der Reactionsflüssigkeit konnte *o*-Phenyldiamin isolirt werden, das durch Schmelzpunkt und Reactionen leicht zu erkennen war.

Die Ansicht, dass die Oxyazokörper Hydrazone von Chinonen sind, findet in der hier mitgetheilten Arbeit eine neue Bestätigung. Wenn man die Gründe überblickt, welche hierfür aufgeführt werden können, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass die Hydrazonformel die richtige sein muss. Die leichte Ueberführbarkeit der Chinonoxime durch Anilin und Phenylhydrazin in Oxyazokörper und vor Allem Zincke's Synthese des Benzolazo- α -naphtols aus α -Naphthochinon und Phenylhydrazin sprechen wohl deutlich dafür. Dazu kommt die Analogie, die namentlich zwischen den Isonitrosoketonen und den gemischten Azokörpern, wie z. B. Benzolazoaceton, nachgewiesen ist. Für die alte Ansicht werden namentlich zwei Argumente angeführt. Das eine ist das Verhalten der Oxyazokörper bei der Alkylierung. Dass Oxyazobenzol bei der Einwirkung von Alkali und Halogenalkylen eine Verbindung $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OR$ liefert, ist unzweifelhaft. Hieraus kann aber kein Schluss auf die Formel des Oxyazobenzols gezogen werden. Gerade in der letzten Zeit hat es sich ja gezeigt, wie unsichere Resultate mittelst der Alkylierungsmethode erhalten werden. Den Salzen des Oxyazobenzols kommt gewiss die Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OX$ zu, und bei der Alkylierung entstehen daher Sauerstoffäther. Die Verhältnisse liegen hier ebenso, wie etwa beim Thiacetanilid. Diesem Körper wird die Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$ zugeschrieben, seine Salze aber besitzen nach ihrem ganzen Verhalten die Formel $C_6H_5 \cdot N=C<^{SX}_{CH_3}$. Dass bei der analogen Atomverschiebung bei den Oxyazokörpern gleichzeitig der Chinonring in den Benzolring übergeht, hat bei der Leichtigkeit, mit der nachgewiesenermassen solche Uebergänge sich abspielen, nichts Auffälliges an sich.

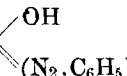
Das zweite Argument, das die alte Formel zu stützen scheint, ist die Bildung der Oxyazokörper aus Diazosalzen und Phenolen. Aber die Diazosalze kommen hierbei, wie ich gezeigt habe¹⁾, in dis-

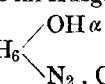
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3220.

sociirtem Zustand zur Reaction, und auch das Phenol ist nicht als solches vorhanden, sondern in alkalischer Lösung, und in einer solchen ist es nach Versuchen, die ich in der letzten Zeit ausgeführt habe, zum grossen Theil wenigstens dissociirt in C₆H₅O und Na. Man hat es also gar nicht mit einer hydroxylhaltigen Verbindung zu thun, und es ist daher auch nicht nothwendig, dass das Endprodukt der Reaction ein Hydroxylkörper ist. Dass Phenol übrigens bei Abwesenheit von Alkali ganz anders mit Diazosalzen reagirt, hat erst kürzlich R. Hirsch¹⁾ gezeigt.

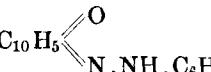
In der letzten Zeit haben Noelting und Grandmougin²⁾ eine Arbeit veröffentlicht, in welcher sie für die Phenolformel der Oxyazokörper eingetreten. Sie haben gefunden, dass das Einwirkungsproduct von Phenyl-

hydrazin auf β -Naphtochinon, die Verbindung C₁₀H₆. N.NH.C₆H₅ β , in alkalischer Lösung mit Diazobenzolchlorid reagiert und hierbei in das schon bekannte α -Naphtoldisazobenzol, dem man gewöhnlich die

Formel C₁₀H₅. (N₂.C₆H₅)₂ zuzuertheilen pflegt, übergeht. Daraus folgern

Noelting und Grandmougin, dass ihr Ausgangskörper kein Hydrazon, sondern ein Benzolazonaphtol, C₁₀H₆, sei. Dieser Constitu-

tionsbeweis hat nur dann Gültigkeit, wenn für das α -Naphtoldisazobenzol wirklich die oben gegebene Formel bewiesen wäre. Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Man muss vielmehr derartige Disazokörper gleichfalls als Hydrazone auffassen, den hier erwähnten z. B. als

Benzolazonaphtochinonphenylhydrazon C₆H₅. N₂. C₁₀H₅. N.NH.C₆H₅.

Dafür sprechen Versuche, die ich mit den Disazoderivaten des Phenols habe ausführen lassen. Ob man es hier mit einem Derivat des α - oder des β -Chinons zu thun hat, lasse ich noch dahingestellt. Die Frage wird sich aber unschwer lösen lassen, wie sie für das Phenoldisazobenzol tatsächlich schon gelöst ist. Die Verschiebungen der Bindungen, welche bei einer der beiden Bildungsweisen des α -Naphtoldisazobenzols vor sich gehen müssen, bieten nichts Befremdendes dar. Sie sind analog denjenigen, die man bei den verschiedenen Bildungen und Reactionen des Oxynaphtochinons anzunehmen hat.

Ausser den in dieser Arbeit mitgetheilten Thatsachen haben sich bei einer weiteren Untersuchung von Oxyazokörpern, die ich in Ge-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3705.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1592.

meinschaft mit Hrn. stud. Alfred Pollak ausföhre, Beobachtungen ergeben, die in bester Uebereinstimmung mit der von mir vertretenen Ansicht stehen. Neu untersucht wurden, ausser den schon erwähnten Disazoderivaten des Phenols, die vom Resorcin derivirenden Azoverbindungen, sowie auch Benzolazokörper, welche sich von Fettköpern ableiten. Ich hoffe, es wird mir gelingen, die Hydrazonformel der Oxyazoverbindungen ebenso an Stelle der bisherigen Formel zu setzen, wie es mit der ganz analogen Chinonoximformel der Nitrosophenole der Fall war. Schon jetzt scheint es mir, dass der Hauptgrund, der die Chemiker noch an der älteren Ansicht festhalten lässt, die Gewohnheit ist.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

371. Heinrich Goldschmidt: Kryoskopische Versuche.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Bekanntlich geht die Umlagerung von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper durch die Salze von aromatischen Aminen besonders glatt und schnell vor sich, wenn man als Lösungsmittel ein aromatisches Amin anwendet. So wird z. B. nach den Versuchen von Nöltning und Witt¹⁾ das *p*-Diazoamidotoluol durch salzaures *p*-Toluidin leicht in Amidoazotoluol verwandelt, wenn man die Reaction in *p*-Toluidinlösung verlaufen lässt, während sie in alkoholischer Lösung nicht vor sich geht. Dieses besondere Verhalten brachte mich auf die Vermuthung, ob sich nicht vielleicht die salzauren Salze der Anilinbasen, die ja in wässriger Lösung Elektrolyte sind, in Aminlösungen gleichfalls in dissociirtem Zustand befinden. Dies konnte sich leicht nachweisen lassen, wenn man die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmte, welche derartige Salze einerseits, Nichtelektrolyte andererseits in einem aromatischen Amin gelöst hervorrufen. Zu derartigen Versuchen schien am Besten das *p*-Toluidin geeignet, mit welchem bereits Eykman²⁾ gearbeitet hat. Die Moleculardepressionskonstante für *p*-Toluidin ist nach Eykman 51.1. Die bei den Gliedern verschiedener Körperflassen von ihm gefundenen Werthe stimmen zum Theil gut damit überein, zum Theil sind sie erheblich niedriger, so namentlich bei Wasser und einigen aromatischen Säuren.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 77.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 4, 497.