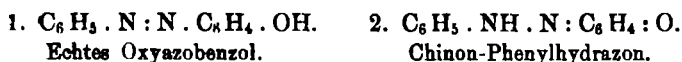


**461. R. C. Farmer und A. Hantzsch: Die Constitution der sogen. Oxyazokörper.**

(Eingeg. am 6. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

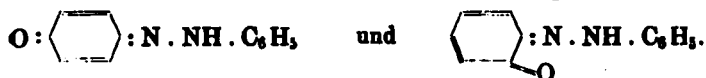
Die zahlreichen Versuche zur Aufklärung der Constitution der Oxyazokörper haben, soweit sie rein chemischer Natur waren, eine Entscheidung dieser Frage nicht bringen können, sondern nur in immer neuen Formen die Tautomerie derselben gemäss den beiden folgenden bekannten Formeln dargethan.



So beschränken wir uns an dieser Stelle auf den Hinweis, dass gegenüber der älteren echten Azoformel zunächst Zincke<sup>1)</sup> durch seine wichtige Synthese des sog. Benzolazo- $\alpha$ -Naphtols aus  $\alpha$ -Naphtochinon und Phenylhydrazin zuerst die Hydrazonformel befürwortete, und dass später H. Goldschmidt<sup>2)</sup> diesen chinoïden Typus für die sog. Orthooxyazokörper wahrscheinlich gemacht hat, während er für die Paraoxyazokörper die Azoformel beibehalten hat, die auch durch Mac Pherson<sup>3)</sup> und Auwers<sup>4)</sup> gestützt zu sein schien.

Durch die folgenden Versuche haben wir nach unserer Ansicht diese Frage endgültig folgendermaassen entschieden:

Alle sog. Oxyazokörper der Ortho- und der Para-Reihe sind in freiem Zustande thatsächlich Chinonhydrazone, entsprechen also den beiden einfachsten Typen:



Sie sind aber Pseudosäuren, d. i., die aus ihnen ableitbaren Salze sind echte Oxyazobenzolsalze von der Formel  $NaO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ .

Dies ergibt sich aus den folgenden allgemeinen Versuchsergebnissen.

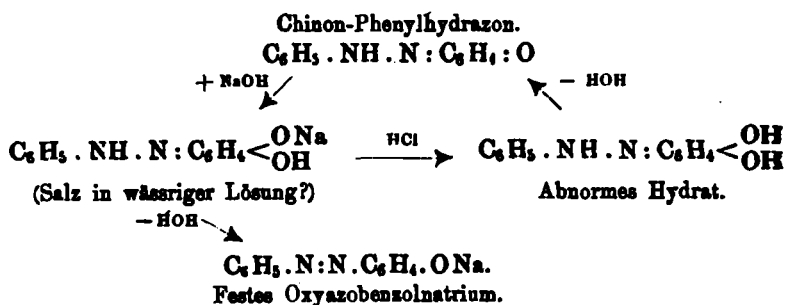
Das sogen. freie Oxyazobenzol ist indifferent gegen Indicatoren und ist ein Nichtelektrolyt; es bildet auch bei Ausschluss ionisirend wirkender Lösungsmittel kein Ammoniumsalz. Wäre die Verbindung wirklich Oxyazobenzol,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ , so müsste sie bei dem stark negativen Charakter der Azogruppe sicher stärker als Phenol sein, also nach der vorhergehenden Abhandlung eine zwar kleine, aber doch bestimmbare Affinitätsconstante besitzen, und direct ein Ammoniumsalz bilden können. Umgekehrt entspricht das Natriumsalz in jeder Weise einem negativ substituirt Phenolsalz; es ist zwar von alka-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 3026.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 487; 24, 2300.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2414.    <sup>4)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 21, 355.

lischer Reaction und etwas hydrolysirt, aber doch ausserordentlich viel weniger als Natriumphenolat; seine Hydrolyse, die wir bestimmt haben, ist nur etwa so stark, wie die des Trichlorphenol- oder Nitrophenol-Natriums; es ist also das echte Oxyazobenzol-Natrium,  $\text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Es existirt also folgender scheinbarer Widerspruch: die indifferente Wasserstoffverbindung,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})\text{H}$ , müsste, wenn sie überhaupt Salze bilden könnte, ein äusserst stark hydrolysirtes Natriumsalz liefern. Das wirkliche Natriumsalz ist dagegen ein wenig hydrolysirtes Phenolsalz, dessen zugehörige freie Säure also ein stark saures Phenol sein müsste. Die Lösung dieses Widerspruches ist die, dass Wasserstoff- und Natrium-Verbindung constitutiv verschieden sind; der letzteren kommt der Phenoltypus zu, die erstere ist die durch Verschiebung des Wasserstoffs aus dem echten, aber nicht in freiem Zustande existenzfähigen Oxyazobenzol hervorgegangene Pseudosäure, das Chinonhydrazon. Letzteres muss sich natürlich als Pseudosäure bei der Salzbildung constitutiv verändern. Diese indirecte Salzbildung lässt sich in einfacher Weise nur glatt formuliren durch Anlagerung von Natronlauge und nachherige Abspaltung von Wasser; ähnlich lässt sich auch die umgekehrte Rückbildung des Chinonhydrazons aus dem Oxyazobenzolnatrium darstellen und zwar unter Vermittelung eines hydratischen Zwischenproductes:



Eine wichtige Stütze für die Richtigkeit dieser Formulirung liegt darin, dass derartige, von uns als »abnorme Hydrate« bezeichnete Zwischenproducte nach Hewitt und Pope<sup>1)</sup> wirklich existiren und aus manchen Oxyazobenzolsalzen beim Ansäuern niederfallen, sich aber nicht aus den festen sogen. Oxyazokörpern durch Berührung mit Wasser bilden, was bei der Annahme blossen Krystallwassers anzunehmen wäre. Als »abnorm« sind diese Hydrate auch deshalb zu bezeichnen, weil das echte Benzolazophenol,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , weder als Phenol- noch als Azo-Körper ein Hydrat bilden sollte;

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 799.

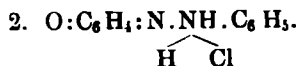
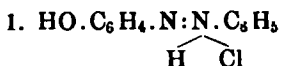
denn weder echte Phenole noch echte Azokörper hydratisiren sich unter ähnlichen Bedingungen. Die Bildung dieser Hydrate wird nur gemäss dem obigen Schema verständlich, wonach sie geradezu als Verbindungsglieder zwischen den freien sogen. Oxyazokörpern, den Chinonhydrazonen, und ihren constitutiv verschiedenen Metallsalzen, den echten Oxyazobenzolderivaten, erscheinen; denn je nach der Art der Wasserabspaltung kann ein solches Hydrat entweder Chinonhydrazon oder Oxyazobenzol (als Natriumsalz) liefern:



Dass diese Hydrate nicht sogen. molekulare Additionsproducte sein können, folgt auch daraus, dass einige sogar in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, zu Folge unserer kryoskopischen Bestimmungen als einheitliche, ungespaltene Moleküle existiren.

Durch den Nachweis, dass die freien sogen. Oxyazokörper Pseudosäuren mit indirecter Salzbildung sind, erklären sich auch einige andere, ohnedem unverständliche Erscheinungen; vor Allem die geringere Neigung der sogen. Orthooxyazokörper, Alkalisalze zu bilden. Lügen echte Oxyazokörper vor, so sollten, bei dem negativen Charakter der Azogruppe, die Orthoverbindungen eigentlich stärker sauer sein, also leichter Salze bilden, als die Paraverbindungen. Wenn aber das Umgekehrte der Fall ist, so ist dies nur so zu erklären: Orthochinonhydrazone sind stabilere Pseudosäuren als Parachinonhydrazone; deshalb werden letztere durch Alkalien leichter isomerisirt und bilden beständigere Alkalisalze, als die Orthoverbindungen. So findet die Umlagerung und Salzbildung am leichtesten bei den Paraderivaten der Benzolreihe statt; denn die Salze dieser Reihe sind ganz stabil; schwieriger bei den isomeren Orthokörpern, deren Salze sehr unbeständig sind; am schwersten bei den sogen. Azonaphtolen, und zwar nicht nur bei dem bekannten sogen.  $\beta$ -Naphtol-Azobenzol, sondern sogar bei dessen Chlor- und Nitro-Derivaten, die trotz der negativen Substituenten nur unter grösstem Zwange äusserst zersetzliche Salze vom wirklichen Phenoltypus bilden.

Auch die Constitution der Chlorhydrate der sogen. Oxyazokörper wird aus ähnlichen Gründen so gut wie sicher nicht dem Oxyazotypus (Formel 1), sondern dem Chinon-Hydrazontypus (Formel 2) entsprechen:



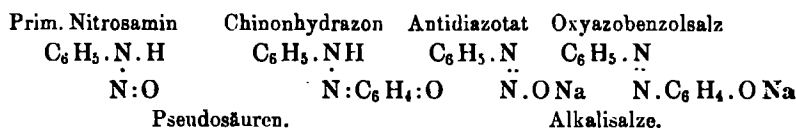
Für letztere Formel spricht, dass alsdann die Salzsäure an der wasserstoffreichsten, also an der stärkst basischen Stelle im Molekül

sich anlagert, und ferner, in Uebereinstimmung damit, die grössere Beständigkeit dieser Chlorwasserstoffadditionsproducte; denn es ist nicht einzusehen, dass echte Oxyazobenzole stärkere Basen wären, als Azobenzol selbst; eher wäre das Gegentheil zu erwarten.

Versuche, das sogen. Oxyazobenzol als Chinonphenylhydrazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chinon darzustellen, verliefen immer auf andere Weise, indem das Chinon zu Hydrochinon reducirt wurde und Oxydationsproducte der Hydrazine (Tetrazone u.s.w.) entstanden.

Aber auch Versuche zur Darstellung anderer Derivate vom Hydrazontypus waren erfolglos; es gelang weder durch directe Alkylierung, noch durch Synthese aus Nitrosobenzolen und Alkylanilinen ausser den längst bekannten, echten Sauerstoffäthern, z. B.  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , auch noch die isomeren Stickstoffäther, z. B.  $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , zu gewinnen.

Schliesslich werde noch auf die Parallele zwischen Oxyazobenzolsalzen und Antidiazosalzen einerseits, sowie den zugehörigen Pseudosäuren andererseits, den Chinonhydrazonen und primären Nitrosaminen aufmerksam gemacht. Die constitutive Verschiedenheit zwischen den Wasserstoffverbindungen und den Alkaliverbindungen wird in beiden Fällen dadurch bedingt, dass sich das Alkalimetall an den Sauerstoff, der Wasserstoff an den Stickstoff bindet:



### Experimentelles.



Dass das sogenannte Oxyazobenzol kein echtes Phenol, sondern ein »Pseudophenol« ist, wird schon dadurch angedeutet, dass es in wässrig-alkoholischer Lösung neutral auf Lakmus reagirt, während die Phenole bekanntlich Lakmus deutlich röthen.

Die Bestimmungen der Leitfähigkeit werden durch die geringe Löslichkeit des Körpers in Wasser erschwert und etwas ungenau, denn die Versuchsfehler werden bei hohen Verdünnungen durch unvermeidliche Verunreinigungen und die Undeutlichkeit des Minimums (nach dem Telephon-Verfahren) sehr gross. Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz war es nicht möglich, die Bestimmungen bei 25° auszuführen, da sie sich erst bei etwa  $v_{2000}$  auflöste. Sie wurde daher mehrmals mit Wasser ausgekocht, um Verunreinigungen zu

entfernen, und dann eine Lösung bei 50° hergestellt. Die Stärke der Lösung wurde nachher colorimetrisch bestimmt — nämlich durch Ueberführung in das Natriumsalz und Vergleich mit einer Lösung von bekannter Concentration. Die Verdünnung wurde so zu ca.  $v_{1100}$  gefunden. Das Verdünnungswasser wurde auch auf Leitfähigkeit gemessen, und sein Werth abgezogen. Folgende Werthe sind (zum Vergleich) auf 25° reducirt:

$$\text{Gef. } v_{1100} = 0.9, 1.3, 1.0.$$

Das freie sogenannte Oxyazobenzol ist also selbst bei dieser hohen Verdünnung nur zu einem minimalen Grade ionisirt. Das Natriumsalz einer solchen Säure müsste also in wässriger Lösung äusserst stark hydrolysirt sein, wenn es analoge Constitution besässe. Thatsächlich verhält sich das wirkliche Salz ganz anders.

*p*-Oxyazobenzolnatrium,  $\text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ , ist bisher auffallender Weise noch nicht beschrieben worden. Es fällt aus der Lösung des Chinonhydrazons in verdünntem Alkali durch concentrirtes Natron in Form gelber Blättchen nieder. Das auf dem Thonteller abgepresste und über Schwefelsäure gewichtsconstant gewordene Salz enthält 3 Mol. Wasser, die bei 100° unter Braunfärbung entweichen.

$$\begin{array}{ll} \text{Ber. Na } 8.39, & \text{H}_2\text{O } 19.7. \\ \text{Gef. } > 8.45, 8.51, 8.52, > 19.0. \end{array}$$

Aus der Lösung des Chinonhydrazons in Natriumäthylat wird es durch Aether als Alkoholat in grossen, gelben Blättern gefällt, die im Exsiccator allmählich unter Alkoholverlust roth werden. *p*-Oxyazobenzolnatrium löst sich ohne Trübung im Wasser auf, ein Zeichen dafür, dass es nur wenig hydrolytisch gespalten sein kann. Denn das Oxyazobenzol ist so äusserst schwer löslich im Wasser, dass es sich unbedingt abscheiden müsste, wenn das Salz auch nur mässig gespalten wäre. Etwas gespalten ist es jedoch, wie schon seine alkalische Reaction andeutet.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit dieses Natriumsalzes wurde das Chinonhydrazon durch Schütteln mit der berechneten Menge reiner Natronlauge gelöst und auf die richtige Verdünnung gebracht. Zwei Versuchsreihen ergaben:

Leitfähigkeit von $\text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bei 25°.							
$v$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta_{1024-32}$
$\mu_1$	62.4	64.2	66.2	68.6	71.4	74.5	12.1
$\mu_2$	62.9	64.0	66.9	70.1	72.6	73.9	11.0.

Der Mittelwerth  $\Delta_{1024-32} = 11.5$  liegt kaum über dem normalen; er ist nicht grösser, als der von *p*-Cyan- oder *p*-Nitro-Phenolnatrium; das Natriumsalz ist also jedenfalls nicht stark hydrolysirt, sondern etwa so wie ein negativ substituirtes Phenolat.

Der hydrolytische Zersetzungsgrad wurde exacter auch hier bestimmt durch die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch *p*-Oxyazobenzolnatrium. Die Versuche wurden genau auf die in der vorangehenden Arbeit beschriebene Weise ausgeführt. Sie waren aber mit einer Ungenauigkeit behaftet, weil das schwerlösliche Chinonhydrazon während der Reaction ausfiel. Das Gleichgewicht wurde natürlich dadurch gestört und folglich liess sich die bekannte Gleichung von Shields nicht anwenden. Diese Fehlerquelle durch die Ausscheidung des Chinonhydrazons liess sich auch nicht durch andere Berechnungsweisen eliminiren, weil die wirksame Menge des Chinonhydrazons, wegen der Anwesenheit variabler Mengen von Methylacetat und Methylalkohol (die seine Löslichkeit beeinflussen) nicht constant blieb. Weil ferner die Abscheidung schon in wenigen Minuten anfieng, konnte auch aus den Anfangswerthen keine Constante berechnet werden. Versuche, die Löslichkeit durch Zusatz von Alkohol zu vergrössern, führten nicht zum gewünschten Resultat.

Die gefundenen Werthe stehen in folgender Tabelle.

Oxyazobenzolnatrium und Methylacetat bei 25° und  $v_{23}$ .

Zeit	$C_2 - x$	$C - x$
0	3125	13108
4.0	3063	13046
18.0	2847	12830
29.7	2703	12686
57.5	2387	12370.

Da die Berechnung nach keiner der obigen Formeln erfolgen kann, blieb nichts anderes übrig, als die Anfangsgeschwindigkeit der Verseifung direct aus den ersten Beobachtungen zu berechnen und daraus den Grad der Hydrolyse zu schätzen, wie folgt:

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt bekanntlich stets die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(C - x)(C_1 - x)$$

wobei  $x$  die in der Zeit  $t$  umgesetzte Menge des Esters,  $C$  und  $C_1$  die Concentrationen des Natrons und des Esters bedeutet. Im Anfang ist  $x = 0$ , folglich

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot C \cdot C_1.$$

$\frac{dx}{dt}$  ergibt sich aus den Anfangswerthen der obigen Tabelle zu 0.000140 Gramm-Mol. in der Minute;  $C_1$  zu 0.000103;  $K$  ist in der vorhergehenden Abhandlung zu 10.2 bestimmt worden; woraus sich annähernd ergibt:

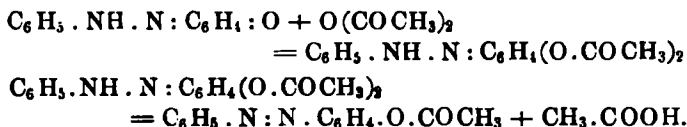
Grad der Hydrolyse des Oxyazobenzolnatriums  
bei  $V_{23} = 0.33$  pCt.

Obleich nun dieser Werth nur annähernd genau sein kann, da die Verseifung hier nicht unerheblich anders verläuft, als bei Natriumsalzen der in Wasser leichter löslichen Phenole (was sich an Curven deutlich erkennen lässt), so ist doch jedenfalls sicher: *p*-Oxyazobenzolnatrium ist weit weniger hydrolysiert, als Phenolnatrium; seine Hydrolyse ist von derselben Ordnung, wie die des Cyanphenolnatriums oder des Nitrophenolnatriums. Das freie Oxyazobenzol müsste also sicher ein stark saures Phenol sein, im Gegensatz zu der indifferenten reellen Wasserstoffverbindung, dem Chinonhydrazon.

Chinonphenylhydrazon und Ammoniak reagiren, wie bereits oben erwähnt, bei Ausschluss von dissociirend wirkenden Lösungsmitteln nicht auf einander. Dass sich aber das Ammoniumsalz bei Anwesenheit von Wasser bilden lässt, ist leicht wahrzunehmen; denn das Chinonhydrazon ist leicht löslich in wässrigem Ammoniak, ein Zeichen dafür, dass die Hydroxylionen des Ammoniumhydroxyds eine Umlagerung in echtes Oxyazobenzol bewirkt haben, welches sich dann mit Ammoniak vereinigt. Das feste Ammoniumsalz liess sich allerdings trotz verschiedener Versuche nicht isoliren; denn beim Abdunsten der alkoholischen oder wässrigen Lösung entweicht alles Ammoniak. Dass das Salz aber in wässriger Lösung — wenngleich stark hydrolytisch gespalten — vorhanden ist, ergibt sich unzweifelhaft aus Leitfähigkeitsbestimmungen derartiger Lösungen, welche mehr als doppelt so grosse Werthe ergaben, wie die des Ammoniaks.

Das Verhalten des Chinonhydrazons in benzolischer Lösung gegen Phosphorpentachlorid lässt sich nicht zum Nachweis der Abwesenheit einer Hydroxylgruppe anwenden, denn es entsteht hierbei stets das Chlorhydrat. Ferner ergab die Reaction in kaltem Benzol nach Paganini<sup>1)</sup> Benzolazophenylphosphat und *p*-Chlorazobenzol.

Essigsäureanhydrid bildet stets direct Oxyazobenzolacetat auch in kalter benzolischer Lösung, welche Reaction sich nur unter Annahme eines dem abnormen Hydrat entsprechenden Additionsproductes formuliren lässt:



Erneute Versuche zur Synthese von Chinonhydrazonen aus Chinon und Hydrazonen blieben erfolglos; das Chinon reducirte sich zu Hydrochinon, die Hydrazine wurden oxydirt. So lieferte auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 265.

Diphenylhydrazin nicht das erwartete Product  $(C_6H_5)_2N:N:C_6H_4:O$  vom Chinontypus, sondern vielmehr Diphenyltetrazon (Schmp.  $123^{\circ}$ ; Analyse: gef. C 78.8, H 5.6, N 15.1 pCt, ber. C 79.1, H 5.5, N 15.4 pCt.

Meta-Oxyazobenzol, das im Gegensatz zum sogen. Para-Oxyazobenzol sich nicht umlagern könnte, also ein echtes Phenol sein müsste, konnte leider nicht dargestellt werden, weder durch Condensation von Nitrosobenzol mit Metamidophenol, noch durch Diazotirung von Metamido-Azobenzol.

Chinonhydrazon-Hydrate. Den bereits bekannten »abnormen Hydraten« vom Typus  $(HO)_2C_6H_4:N.NH.C_6H_5$  haben wir zahlreiche neue hinzugefügt, in der Erwartung, bei geeigneter Wahl der Substituenten besonders stabile Repräsentanten zu erhalten, was jedoch nur theilweise gelungen ist. Immerhin können die Angaben über diese Körper nunmehr verallgemeinert werden:

Die abnormen Hydrate erhalten nur in einigen Fällen 1 Mol. Wasser; häufiger, wie Hewitt und Pope schon gezeigt haben, nur  $\frac{1}{2}$  Mol. Sie unterscheiden sich meistens deutlich von den Anhydriden durch ihre dunklere Farbe. Sie sind meist roth bis orange gefärbt, die Anhydride dagegen meistens gelb. Fast alle Hydrate zeigen tiefere Schmelzpunkte, als die Anhydride; manche gehen aber beim Erhitzen direct in die Anhydride über, ohne vorher zu schmelzen. Die Wasserabspaltung zeigt sich dann meist durch den Farbenübergang. In Lösung sind Hydrat und Anhydrid gleich gefärbt. Die meisten Hydrate sind ziemlich zersetzlich und verlieren ihr Wasser schon beim Stehen an der Luft. Einige lassen sich jedoch unzersetzt aufbewahren und manche sogar aus Benzol ohne Entwässerung umkrystallisiren. In allen Fällen wird das Wasser beim Erwärmen abgegeben. Die beste Methode zur Darstellung der Hydrate ist die Behandlung des Chlorhydrats mit Wasser (oder Soda oder Natriumacetatlösung) wobei also Chlorwasserstoff abgespalten und Wasser angelagert wird. Die Hydrate entstehen auch beim Fällen der alkoholischen Lösung des betreffenden Chinonhydrazons mit Wasser, sowie aus den Oxyazobenzolsalzen durch Ansäuern. Gewöhnliches Chinon-Phenylhydrazon, sowie das *p*-Chlor- und *p*-Brom-Derivat, bilden, in Bestätigung der Angaben von Hewitt und Pope, keine Hydrate. Bei der Methylierung entstehen sowohl aus den Natrium- wie auch aus den Silber-Salzen keine Stickstoffäther, sondern ausschliesslich die Sauerstoffäther, d. i. die Azoanisole; so z. B. aus Chinon-*p*-Chlorphenylhydrazon das *p*-Chlorbenzolazoanisole vom Schmp.  $121^{\circ}$ .

$C_{13}H_{11}N_2OCl$ . Ber. C 63.3, H 4.5, Cl 14.4.  
Gef. » 63.3, » 5.0, » 14.2.



Auffallend ist, dass dieser Aether, wie auch andere Azoanisole, sich nicht wie das Azobenzol mit Benzolsulfinsäure zu einem farblosen Additionsproduct vom Typus des Hydrazobenzols vereinigt.

Chinon-*m*-Phenylhydrazon verhält sich ähnlich. Der noch nicht dargestellte *O*-Methyläther, das *m*-Chlorbenzol-azoanisol, durch Digestion aus dem Natriumsalz bei 90° entstehend, krystallisirt etwas schwierig und erst nach dem Entfernen des unangegriffenen Oxyazokörpers durch Natron in gelben Nadeln vom Schmp. 53°.

$C_{13}H_{11}N_2OCl$ . Ber. C 63.3, H 4.5.

Gef. » 63.1, » 4.5.

Chinon-*o*-Tolylhydrazon,  $^*O : C_6H_4 : N.NH.C_6H_4.CH_3$ , aus Orthotoluoldiazoniumchlorid nach Paganini<sup>1)</sup> dargestellt und gereinigt, schmilzt wasserfrei bei 102°. Aus dem Natriumsalze fällt nach Hewitt und Pope ein Hydrat mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser vom Schmp. 76°. Nach unseren Versuchen liegt jedoch der Schmp. bei 66°; ferner entscheidet die Fällungstemperatur, ob man das Chinon-*o*-Tolylhydrazon als Hydrat oder als Anhydrid bekommt. Dadurch erklärt sich auch, dass Jacobson<sup>2)</sup> aus einer und derselben Lösung Producte von zwei verschiedenen Schmelzpunkten erhielt.

Bei 0° erhält man das Chinon-*o*-Tolylhydrazon in Form seines Hydrats, bei Zimmertemperatur dagegen stets das Anhydrid. Das Hydrat schmolz stets bei 66° und nicht bei 76°. Es lässt sich vorsichtig aus kaltem Benzol in gelben Blättchen ohne Entwässerung umkrystallisiren, verwittert aber allmählich an der Luft.

$C_{13}H_{11}N_3O$ . Ber. C 73.6, H 5.7.

Gef. » 73.2, » 6.0.

Auch das durch Essigsäureanhydrid darstellbare Acetat vom Schmp. 65° liefert durch Verseifen mit Natron, gleich dem Chlorhydrat durch Wasser bei 0°, das bei 66° (nicht bei 76°) schmelzende Hydrat.

Dasselbe Chinon-Tolylhydrazon (also nicht ein Isomeres) entsteht auch in geringer Menge aus *o*-Nitrosotoluol und Paramidophenol in Eisessig-Alkohollösung, aus der es als Chlorhydrat isolirt und als Hydrat gefällt wurde.

Der Methyläther (*o*-Toluolazo-Anisol) ist sowohl durch Methylierung als auch aus Nitrosotoluol und Paranisidin erhältlich. Schwierig krystallisirend in braunen Nadeln vom Schmp. 59°.

Chinon-Pseudocumolhydrazon bildet ein bei 162° schmelzendes Chlorhydrat, aber kein Hydrat. Sein Methyläther, das Pseudocumol-azoanisol, krystallisirt in braunen Nadeln vom Schmp. 89°.

$C_{16}H_{18}N_2O$ . Ber. C 75.6, H 7.1.

Gef. » 75.5, » 7.4.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 365.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 287, 161.

Toluchinon-Phenylhydrazon vom Schmp. 109° liefert ein bei 185° sich zersetzendes, luftbeständiges Chlorhydrat und aus diesem ein Hydrat,  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3):\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ . Dunkelorangefarbene Krystalle vom Schmp. 90°, an der Luft langsam, im Exsiccator rasch verwitternd.

Ber. für 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ : Procente 7.8. Gef. 7.9.

*o*-Chlorchinon-Phenylhydrazon,  $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}:\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ , bisher noch nicht dargestellt, entsteht neben erheblichen Mengen von Harz aus Diazoniumchlorid und Orthochlorphenolnatrium; es wird aus dem Filtrate vom Harz durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure gefällt und aus Ligoïn vom Schmp. 88° erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{OCl}$ . Ber. C 61.9, H 3.9.

Gef. • 61.9, • 4.1.

Das Chlorhydrat vom Schmp. 150° wird schon an feuchter Luft in ein unbeständiges Hydrat verwandelt, das auch aus der alkoholischen Lösung des Hydrazons durch Wasser gefällt wird. Ziegelroth gefärbt; Schmp. 73°; sehr leicht verwitternd; wahrscheinlich 1 Mol. Wasser enthaltend. Die ziegelrothe Farbe des bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei gewordenen Körpers schlägt merkwürdiger Weise erst bei etwa 50° in die gelbe des ursprünglichen Hydrazons um.

Nitrochinon-Phenylhydrazon (sogen. Benzol-azo-Orthonitrophenol) bildet Salze sogar mit Natriumcarbonat und wird aus der alkalischen Lösung nicht durch Kohlensäure gefällt, erzeugt auch kein Chlorhydrat, aber auch kein Hydrat.

Toluchinon-*m*-Chlorphenylhydrazon,

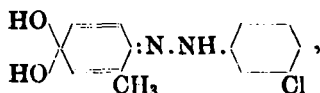
$\text{O}:\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3):\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ,

bisher noch nicht beschrieben, wird wie das vorher beschriebene Hydrazon aus *m*-Chlordiazoniumchlorid und alkalischem *m*-Kresol gewonnen, fällt jedoch aus dem Filtrate vom Harz durch Essigsäure stets als Hydrat aus, aus dem das Anhydrid am besten durch andauerndes Kochen der benzolischen Lösung in dicken, gelben Prismen vom Schmp. 104° krystallisirt erhalten wird.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$ . Ber. C 63.3, H 4.5.

Gef. » 63.2, » 4.9.

Das Hydrat,



zeichnet sich durch besondere Beständigkeit und durch die Leichtigkeit aus, mit welcher es aus dem Anhydrid entsteht. Man erhält es auf übliche Weise aus dem Chlorhydrat durch Wasser sowie aus seiner Lösung in Alkohol oder Natronlauge durch Füllen mit Wasser. Ferner

entsteht es durch freiwilliges Verdunsten der Lösungen des Anhydrids an der Luft, wobei allerdings gleichzeitig meist noch etwas unverändertes Anhydrid vom Schmp.  $104^{\circ}$  erhalten wird. Es ist so beständig, dass es sich aus Benzol und Ligroin bei mittlerer Temperatur unverändert umkrystallisiren lässt. Zu Folge der Bestimmung des Molekulargewichts in benzolischer Lösung durch die Gefrierpunktmethode ist es in dieser Lösung grösstentheils als undissociirtes Hydrat vorhanden; auch zeigt schon die Thatsache, dass man das Hydrat vorsichtig aus Benzol umkrystallisiren kann, dass es in dieser Lösung vorwiegend als solches vorhanden sein muss, da ja Benzol keine erhebliche Menge von Wasser löst. Das Hydrat bildet flache rothe Nadeln vom Schmp.  $76^{\circ}$ , ist ganz luftbeständig, verwittert aber über concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd und schmilzt dann als Anhydrid bei  $104^{\circ}$ . Trotz der Begier, mit der das Anhydrid auch in wasserfreien Lösungsmitteln sich in das Hydrat verwandelt, besitzt auffallenderweise das feste Hydrat keine Neigung Wasser aufzunehmen.

Gewichtsverlust des lufttrocknen Hydrats über Phosphorpentoxyd:

Ber. für 1 Mol.  $H_2O$ : Procente 6.8. Gef. 6.6.

Ein chemischer Unterschied im Verhalten zwischen dem Hydrat und dem Anhydrid liess sich nicht nachweisen. Essigsäure löste das Hydrat zwar reichlicher auf, als das Anhydrid, wirkte aber in der Kälte nicht ein. Beide Lösungen schieden beim Verdunsten an der Luft das Hydrat, also nicht etwa ein Acetat ab.

Benzoylchlorid wirkte dagegen leicht und vollständig ein. Das mit verdünnter Natronlauge von überschüssigem Benzoylchlorid befreite Product krystallisirt aus Alkohol in lichtgelben Nadeln vom Schmp.  $101^{\circ}$ , die in Natronlauge unlöslich sind und von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure nicht angegriffen werden. Die Analyse stimmte für das Benzoat,  $C_6H_5.CO.O.C_6H_5(CH_3).N:N.C_6H_4.Cl$ .

Ber. C 68.5, H 4.3.

Gef. » 68.7, » 4.4.

Toluchinon-*o*-Tolyldiazon wird aus diazotirtem Orthotoluidin und stark alkalischem *m*-Kresol in ziegelrothen Nadeln vom Schmp.  $111^{\circ}$  erhalten.

$C_{14}H_{14}N_2O$ . Ber. C 74.3, H 6.2.

Gef. » 74.4, » 6.7.

Das bei  $157^{\circ}$  schmelzende Chlorhydrat, bezw. das Natriumsalz beim Ansäuern liefert das Hydrat,  $(HO)_2C_6H_3(CH_3):N.NH.C_6H_4.CH_3$ , vom Schmp.  $83^{\circ}$ ; hellroth, rasch verwitternd, aber erst beim Erhitzen ohne weiteren Gewichtsverlust die lichtere Farbe des ursprünglichen Hydrazons annehmend.

*o*-Chlorchinon-*o*-Tolyldiazon, aus Orthotoluoldiazoniumchlorid und alkalischem *o*-Chlorphenol neben harzigen Producten ge-

bildet und aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt, schmilzt, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 97°.

$C_{13}H_{11}N_2OCl$ . Ber. C 63.3, H 4.5.

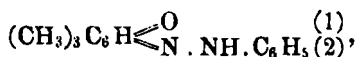
Gef. » 63.6, » 4.7.

Es löst sich sogar in Natriumcarbonat auf, röthet aber trotzdem als Pseudosäure nicht Lakmus.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 148°; das gelbbraune Hydrat ist sehr unbeständig.

Chinon-*p*-Oxyphenylhydrazon,  $O : C_6H_4 : N . NH . C_6H_4 . OH$  (sogen. Parazophenol), nach Weselsky und Benedikt<sup>1)</sup> aus *p*-Nitrophenol erhalten, liefert bekanntlich ein gegen 100° sich entwässerndes Hydrat. Die Lösung reagirt neutral, was mit der obigen Hydrazonformel trotz des einen noch vorhandenen Hydroxyls insofern übereinstimmt, als die Verbindung hiernach als ein Paramidophenolderivat erscheint, und als solches nicht sauer sein wird. Die Leitfähigkeitsbestimmung scheiterte an der Schwerlöslichkeit der Substanz; die ihres Natriumsalzes zeigte die geringe Hydrolyse der negativ substituirten Phenole. Gef.  $\mu_{32} = 67.6$ ,  $\mu_{1024} = 79.7$ , also  $\Delta_{1024-32} = 12.1$ .

Von Orthochinon-Hydrazonen der Benzolreihe, den Kuppelungsproducten von Phenolen mit besetzter Parastellung, wurde *o*-Toluchinon-Phenylhydrazon,  $CH_3 . C_6H_3 \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ N \end{smallmatrix} . NH . C_6H_5 \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$  (sogen. Benzol-azo-Parakresol) und Pseudocumochinon-Phenylhydrazon,



nochmals auf Salzbildung untersucht. Im Gegensatz zu den Parachinonhydrazonen löst sich Ersteres nicht mehr in der monomolekularen Menge Natron, letzteres ist sogar in überschüssigem Alkali beim Erwärmen unlöslich. Aus ersterem lässt sich das Natriumsalz zwar noch durch sehr concentrirte Lauge in fester Form erhalten, wird aber durch Wasser grösstentheils wieder in's Hydrazon verwandelt. Hydrate dieser Orthochinonderivate wurden nicht beobachtet.

Orthochinon-Hydrazone der Naphtalinreihe zeigen bekanntlich so geringe Tendenz zur Salzbildung, dass z. B. das bekannte sogen. Benzol-azo- $\beta$ -Naphtol als ganz indifferent gilt. Immerhin liefert dasselbe beim Erwärmen mit der berechneten Menge Natrium- oder Kalium-Aethylat im Exsiccator feste Alkalisalze von grünem Oberflächenschimmer, die allerdings durch Wasser sofort zersetzt werden. Etwas gesteigert wird die Tendenz zur Salzbildung durch Einführung negativer Gruppen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 196, 340.

$\beta$ -Naphtochinon-Chlorphenylhydrazon,  $O : C_{10}H_6 : N.NH.C_6H_4Cl$ , aus *p*-Chlordiazoniumchlorid, vom Schmp.  $163^\circ$  und  $\beta$ -Naphtochinon-*p*-Nitrophenylhydrazon,  $O : C_{10}H_6 : N.NH.C_6H_4.NO_2$ , vom Schmp.  $216^\circ$ , sind zwar auch noch in verdünnten Laugen unlöslich, werden aber durch concentrirtes Kali in dunkelfarbige Salze verwandelt, die freilich auch durch Wasser zersetzt werden.

#### 462. R. C. Farmer und A. Hantzsch: $\alpha$ -Oximidoketone und Chinonoxime als Pseudosäuren.

(Eingeg. am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Unter den verschiedenen Gruppen der Pseudosäuren nehmen diejenigen eine besondere Stellung ein, die im festen und undissociirten Zustande farblos sind, aber constitutiv, verschiedene, farbige, feste Alkalisalze und Ionen bilden. Es sind Oxime mit Nachbarstellung negativer Gruppen, nämlich die Nitrolsäuren<sup>1)</sup> mit der Gruppe  $C(:N.OH).NO_2$  und die Violursäure<sup>2)</sup>, sowie andere ringförmige  $\alpha$ -Oximidoketone mit der Gruppe  $C(:N.OH).CO$ , die trotz ihrer Farblosigkeit im festen und undissociirten Zustande intensiv rothe oder violette Ionen und Alkalisalze erzeugen, welche, wie nachgewiesen wurde, einem anderen Structurtypus angehören. Zu diesen Gruppen von Pseudosäuren gehören aber auch, wie hier gezeigt werden wird, die offenen, einfachsten  $\alpha$ -Oximidoketone, wie das Isonitrosoaceton,  $CH_3.CO.CH:N.OH$ , und die Chinonoxime.

Am durchsichtigsten liegen die Verhältnisse beim Isonitrosoaceton; sie entsprechen völlig denen der Nitrolsäuren. Das Isonitrosoaceton ist wie die Aethylnitrolsäure von minimalem Leitvermögen; es röthet nicht einmal Lakmus, ist also auch in wässriger Lösung ausschliesslich als echtes, kaum dissociirtes Oxim vorhanden. Die Ionisation und damit die Atomverschiebung erfolgt erst unter dem Einflusse des Alkalis. Das Natriumsalz aus Isonitrosoaceton ist nur sehr wenig hydrolysirt. Trotzdem also das Isonitrosoaceton nicht den Namen einer Säure verdient, liefert es doch Alkalisalze, die nicht von einer äusserst schwachen Säure abgeleitet werden können; das Natriumsalz kann nicht<sup>3)</sup> das constitutiv unveränderte, echte Oximsalz,  $CH_3.CO.CH:NONa$ , sein. Auch unterscheidet es sich durch seine gelbe Farbe ebenso von der farblosen (scheinbaren) Muttersubstanz, wie die rothen Nitrolate und die violetten Violurate von den zugehörigen farblosen Wasserstoffverbindungen, den Nitrolsäuren und der (Pseudo-)Violur-

<sup>1)</sup> Hantzsch und Graul, diese Berichte 30, 2854.

<sup>2)</sup> Guinchard, diese Berichte 32, 1723.