

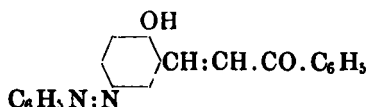
### 323. Walther Borsche und C. E. Bolser: Ueber einige Oxyazoaldehyde.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

[Eingegangen am 18. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.]

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen haben wir im Anschluss an eine frühere Veröffentlichung des einen von uns<sup>1)</sup> dargestellt, um den Einfluss der Gruppe  $-\text{CH}:\text{CH}-$  auf die Kuppelungsfähigkeit einiger Phenole mit ungesättigten Seitenketten und auf die Färbung der entstehenden Oxyazoverbindungen zu studiren. Obgleich diese Versuche noch nicht weit genug gediehen sind, als dass ihre Ergebnisse in Sätzen von allgemeiner Gültigkeit zusammengefasst werden könnten, sehen wir uns veranlasst, die Resultate unserer Arbeit schon jetzt zu publiciren, weil wir durch äussere Umstände verhindert sind, sie gemeinschaftlich weiter zu führen.

In der oben citirten Mittheilung wurde die Darstellung des Benzolazo-*o*-oxybenzalacetophenons

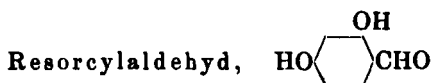


beschrieben. Es entsteht in geringen Mengen bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von *o*-Oxybenzalacetophenon, in sehr viel besserer Ausbeute aus Benzolazosalicylaldehyd und Acetophenon durch Condensation mit verdünnter Natronlauge. Wir versuchten daher, um zu anderen analog gebauten Substanzen zu gelangen, einige weitere Oxyazoaldehyde zu gewinnen. Zuerst experimentirten wir mit dem *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd; aber bei beiden waren die Kuppelungsversuche bisher erfolglos. Beim *p*-Oxybenzaldehyd ist dieses Ergebniss nicht besonders merkwürdig; denn es ist bekannt, dass Substitution des zum Hydroxyl paraständigen Wasserstoffatoms die Reactionsfähigkeit des betreffenden Phenols gegen Diazoverbindungen sehr herabsetzt und in gewissen Fällen ganz aufhebt. Dass aber auch die *m*-Verbindung nicht zu reagiren vermag, ist eine sehr auffallende Erscheinung, denn sowohl *m*-Kresol<sup>2)</sup> wie auch *m*-Oxybenzoesäure<sup>3)</sup> kuppeln mit grösster Leichtigkeit. (Der vom *m*-Kresol sich ableitende 3-Oxytoluylaldehyd (4) reagirt, wie wir fanden, ebenfalls durchaus normal gegen Diazokörper.)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1325 [1900].

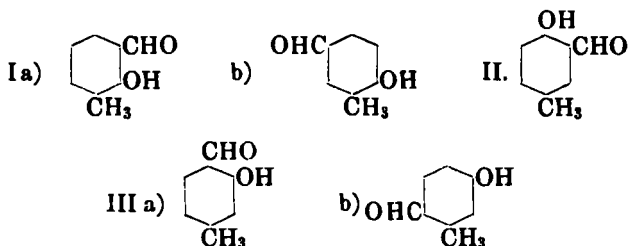
<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 366 [1888].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 263, 234.

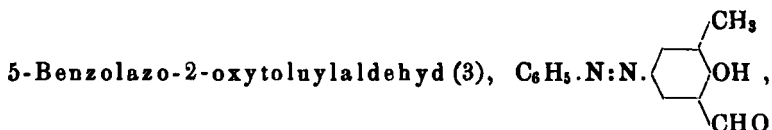


kuppelt ausserordentlich glatt. Indessen ist es uns, so lange wir bei Gegenwart freien oder kohlensauren Alkalis arbeiteten, wegen der Empfindlichkeit des Reactionsproductes nicht gelungen, eine einheitliche Substanz zu isoliren. Erst als wir die Reaction in alkoholischer Lösung unter Zufügung von Natriumacetat sich abspielen liessen, konnten wir den Benzolazoresorcyaldehyd wenigstens in Form seines Phenylhydrazons zur Analyse bringen<sup>1)</sup>.

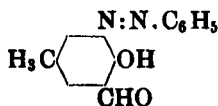
Wir haben ferner die von den drei Kresolen sich ableitenden Oxyaldehyde in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Bekannt sind folgende fünf der möglichen Isomeren:



Mit Diazoverbindungen reagiren von diesen nur I a) und III a), I b) und II dagegen ebensowenig wie *p*-Oxybenzaldehyd. Von III b) standen uns nur so geringe Mengen zu Gebote, dass eine sichere Entscheidung über seine Kuppelungsfähigkeit nicht möglich war.



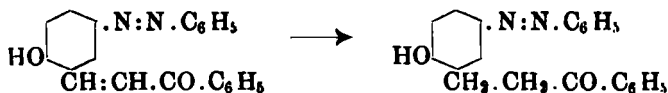
kann auch aus Benzolazo-*o*-kresol mit Hülfe der Reaction von Tie-  
mann und Reimer gewonnen werden. Dagegen hatten Versuche, auf diesem Wege ausgehend vom Benzolazo-*p*-kresol zum 5-Benzolazo-4-oxytoluylaldehyd (3)



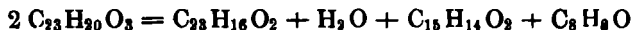
zu kommen, keinen Erfolg; dass dieser Aldehyd auch durch Kuppelung nicht zugänglich ist, wurde bereits erwähnt.

<sup>1)</sup> Das Material zu diesen Versuchen wurde uns von den »Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.« in der liebenswürdigsten Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir der genannten Firma auch hier unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Nachdem wir mit Hilfe der neuen Oxyzoaldehyde einige dem Benzolazooxybenzalacetophenon entsprechende Condensationsproducte dargestellt hatten, gingen wir daran, zum Vergleich die entsprechenden gesättigten Verbindungen zu bereiten. Ihr einfachster Repräsentant würde das Benzolazo-*o*-oxybenzylacetophenon sein:



Zur Gewinnung dieses Oxyazokörpers wird man zweckmässig vom *o*-Oxybenzylacetophenon ausgehen. *o*-Oxybenzylacetophenon ist bisher nur von Kostanecki und Feuerstein als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenacylidenflavens erhalten worden<sup>1)</sup>. Erwärmt man nämlich Oxybenzalacetophenon, das Anlagerungsproduct von Acetophenon an Oxybenzalacetophenon, mit verdünnter Salzsäure, so wird es zersetzt nach der Gleichung



in Phenacylidenflaven, Wasser, Oxybenzylacetophenon und Acetophenon. Zur Gewinnung grösserer Mengen des gewünschten Ketons ist dieser Weg naturgemäss nicht sehr geeignet. Wir versuchten daher, es durch Reduction des *o*-Oxybenzalacetophenons nach einem zuerst von Wallach und Schrader<sup>2)</sup> erfolgreich angewandten Verfahren zu erhalten. Wallach und Schrader konnten vom Carvon  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , indem sie es in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Alkalilauge erhitzen, direct zum Bihydrocarvon  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  gelangen, d. h. in einem  $\alpha$ - $\beta$  ungesättigten Keton eine Doppelbindung reduciren, ohne dass die Carbonylgruppe angegriffen wurde. Als wir das Salicylidenacetophenon nach dieser Methode behandelten, erfolgte zwar sehr leicht Reduction, die gelbrothe Farbe der ursprünglichen Lösung war in wenigen Minuten verschwunden, aber das gebildete Product erwies sich als ganz verschieden von Kostanecki's *o*-Oxybenzylacetophenon. Es scheint durch Vereinigung mehrerer Moleküle des Ausgangsmaterials entstanden zu sein und soll (wie auch das Verhalten von *m*- und *p*-Oxybenzalacetophenon bei obiger Reaction) noch näher untersucht werden.

Unterdessen haben wir uns einer andern Gruppe von Verbindungen zugewandt, die ebenfalls Hydroxylgruppe und  $\text{---CH:CH---}$  an demselben Benzolkern tragen, nämlich den Oxyphenylacrylsäuren, die sich leicht zu den entsprechenden gesättigten (Oxyphenylpropion)-Säuren reduciren lassen. Wir haben uns bisher auf die Orthoreihe beschränkt und gefunden, dass sowohl die Cumar-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 710 [1898], 34, 409 [1901].

<sup>2)</sup> Schrader, Inaug.-Diss., Göttingen 1894, S. 28.

säure wie auch ihr Dihydroproduct, die Melilotsäure, durch Diazoverbindungen sehr glatt in Azofarbstoffe übergeführt werden. Genauere Angaben über diese möchten wir uns indessen vorbehalten, bis auch die Versuche mit den *m*- und *p*-Oxysäuren weit genug vorgeschritten sind.

Hr. Fricke ist z. Zt. damit beschäftigt, das Verhalten des Eugenols und seiner Verwandten gegen Diazoverbindungen zu studiren.

### Experimenteller Theil.

#### A. *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd und Diazoverbindungen. Resorcyaldehyd und Diazoverbindungen.

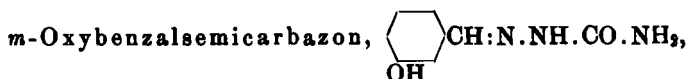
*m*-Oxybenzaldehyd,  $C_6H_4(OH)^3(CHO)^1$  und Diazobenzolchlorid.

Der angewandte Oxaldehyd wurde nach den Angaben von Tie mann und Reimer<sup>1)</sup> aus *m*-Nitrobenzaldehyd dargestellt; er besass den richtigen Schmelzpunkt von  $104^{\circ}$ .

1 g davon wurde mit 4 g Natriumhydroxyd in 90 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit einer aus 0.76 g Anilin bereiteten Diazolösung versetzt. Beim Mischen fand keine Farbenreaction statt; nach wenigen Minuten begann eine sehr lebhaft Stickstoffentwicklung. Als diese nach längerem Stehen aufgehört hatte, wurde von ausgeschiedenem Harz filtrirt und das klare, gelbliche Filtrat essigsauer gemacht. Es fiel ein geringer flockiger Niederschlag, der sich nicht weiter charakterisiren liess. Im Filtrat davon war mit Semicarbazidlösung kein *m*-Oxybenzaldehyd nachzuweisen.

Eine Wiederholung des Versuches unter etwas veränderten Bedingungen lieferte dasselbe Ergebnis.

Auch als wir an Stelle des freien Aldehyds sein Semicarbazon verwandten, spielte sich die Reaction in ähnlicher Weise unter lebhafter Gasentwicklung und ausschliesslicher Bildung harziger Producte ab.



wird leicht erhalten, wenn man den Aldehyd in essigsaurer Lösung mit Semicarbazid reagiren lässt. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen, derben Nadeln vom Schmp.  $198^{\circ}$ .

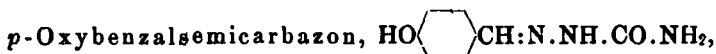
0.0940 g Stbst.: 19.1 ccm N ( $14^{\circ}$ , 754 mm).

$C_8H_9O_2N_3$ . Ber. N 23.46. Gef. N 23.76.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 824 [1876].

*p*-Oxybenzaldehyd  $C_6H_4(OH)^4(CHO)^1$  und Diazobenzolchlorid.

Der Versuch wurde unter denselben Bedingungen, wie beim *m*-Oxybenzaldehyd angegeben, mit 1 g der *p*-Verbindung angestellt. Auch hier trat beim Zusammenbringen der Componenten keine Farbenreaction ein. Nach halbtägigem Stehen bei niederer Temperatur wurde die klare Flüssigkeit angesäuert, von ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und mit Semicarbazidlösung durchgeschüttelt. Dabei fiel eine Substanz aus, die sich mit dem aus *p*-Oxybenzaldehyd direct erhaltenen Semicarbazon als identisch erwies.



wird aus verdünntem Alkohol als gelbliches, bei 223—225° schmelzendes Krystallpulver erhalten<sup>1)</sup>.

0.1559 g Subst.: 31.7 ccm N (14°, 756 mm).

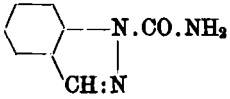
$C_8H_9O_2N_3$ . Ber. N 23.46. Gef. N 23.71.

Resorcydaldehyd  $C_6H_3(OH)_2^{2,4}(CHO)^1$  und Diazobenzolchlorid.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, gelang es wegen der grossen Empfindlichkeit des Benzolazoresorcydaldehyds nicht, diese Verbindung zu isoliren, solange wir in alkalischer Lösung kuppelten.

Wir erhielten sie aber schliesslich auf folgendem Wege: 4 g Aldehyd wurden in 25 ccm 90-procentigen Alkohol gelöst und unter Eiskühlung erst mit einem Molekül Diazobenzolchlorid (aus 1.36 g Anilin) in 25 ccm Wasser, dann mit 6 g krystallisirtem Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt. Die Mischung färbte sich sofort rothgelb und trübte sich milchig. Nach zwölfstündigem Stehen im Eisschrank war sie durch das abgeschiedene Reactionsproduct zu einem steifen Brei erstarrt. Dieser wurde an der Pumpe scharf abgesaugt, durch wiederholtes Lösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure von harzigen Bestandtheilen befreit und sollte dann durch

<sup>1)</sup> *o*-Oxybenzalsemicarbazon, das, soviel mir bekannt, bisher ebenfalls noch nicht in der Litteratur beschrieben ist, krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Nadelchen, die bei 231—232° schmelzen. Versuche, daraus durch

Wasserabspaltung Isindazolcarbonsäureamid, , darzu-

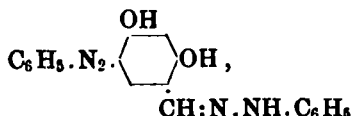
stellen, hatten bisher noch keinen Erfolg. Beim Schmelzen oder beim Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln zerfällt das Semicarbazon vielmehr in anderem Sinne. Ueber die dabei entstehenden Producte und über das Verhalten anderer Semicarbazone unter obigen Bedingungen, hoffe ich in einiger Zeit ausführlicher berichten zu können.

Borsche.

Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden. Es fand sich aber, dass dieses nur mit ganz kleinen Mengen im Reagensrohr gelingt, grössere Quantitäten verharzen bereits beim Lösen theilweise; die Lösungen scheiden beim Verdunsten nur amorphe Producte ab. Lässt man die Krystallisation unter dem Mikroskop vor sich gehen, so kann man sehr gut beobachten, wie sich zuerst feine, gelbe Nadeln abscheiden; sie werden aber bald ganz von rothgelben Harztröpfchen bedeckt.

Wir haben die Verbindung deswegen nur in Form ihres Phenylhydrazons analytisch untersuchen können.

Benzolazoresorcyaldehydphenylhydrazon,

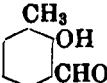


wird leicht erhalten, wenn man den Aldehyd mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erwärmt. Es kann durch Krystallisation aus viel siedendem Alkohol gereinigt werden und bildet dann schwarzbraune, lebhaft glänzende Nadelchen, die bei  $217^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in Alkalilauge leicht mit blautichig rother Farbe, aber nur schwer in Ammoniak.

0.1808 g Sbst.: 19.6 ccm N ( $15.5^\circ$ , 749 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$ . Ber. N 16.89. Gef. N 17.25.

B. Die Kresolaldehyde und Diazoverbindungen.

Azoverbindungen des 2-Oxytoluylaldehyd (3), 

5-Benzolazo-2-Oxytoluylaldehyd (3),  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot$  

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 4 g Orthokresolaldehyd, mit 7.5 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid (= 2.7 g Anilin) bei niedriger Temperatur in Reaction gebracht. Das Natriumsalz der entstehenden Azoverbindung fängt dann nach wenigen Minuten an, sich in gelben, glänzenden Krystallblättchen abzuscheiden. Es wird nach etwa einer Stunde abfiltrirt, zur Beseitigung geringer harziger Beimengungen in lauwarmem Wasser gelöst und durch Essigsäure zerlegt.

Der freie Oxyazoaldehyd fällt zuerst als milchige Trübung aus, ballt sich jedoch nach einigem Stehen zu bräunlichen Krystallflocken zusammen. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbrothen

Nadeln, die bei  $76^{\circ}$  schmelzen. Die Ausbeute davon beträgt etwa 75 pCt. des angewandten Oxyaldehyds.

0.2012 g Sbst.: 0.5182 g  $\text{CO}_2$ , 0.0940 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1800 g Sbst.: 24 ccm N ( $20.5^{\circ}$ , 738 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 70.00, H 5.00, N 12.08.

Gef. » 70.24, » 5.19, » 12.33.

### 5-Benzolazo-2-oxytoluylaldehyd(3) aus Benzolazo-*o*-kresol.

In einem weithalsigen, mit Rückflusskühler, Thermometer und Tropftrichter versehenen Kolben wurden 30 g Benzolazo-*o*-kresol mit 140 g Natriumhydroxyd in 600 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbade auf  $50$ – $60^{\circ}$  gehalten. Dazu wurden im Laufe von 8 Stunden 100 g Chloroform unter häufigem Schütteln des Kolbens gegeben. Nach dem Erkalten wurde die Mischung, mit Kochsalz gesättigt, sich selbst überlassen. Sie setzte allmählich einen Niederschlag ab, der nach drei Tagen abfiltrirt und mit Wasser ausgekocht wurde. Die erhaltene Lösung wurde essigsauer gemacht. Das ausfallende Product bestand zwar grossentheils aus unverändertem Benzolazokresol, jedoch liess sich daraus durch fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol eine Verbindung abscheiden, die sich durch ihren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften mit der aus *o*-Oxytoluylaldehyd und Diazobenzol erhaltenen identisch erwies.

Der Benzolazooxytoluylaldehyd reagirt ebenso leicht wie der Oxytoluylaldehyd selbst mit primären Aminen, wenn man ihn mit äquimolekularen Mengen davon in alkoholischer Lösung einige Minuten erwärmt. Zu seiner Charakterisirung wurden einige solche Condensationsproducte dargestellt.

Das Anilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in braungelben, bei  $77$ – $78^{\circ}$  schmelzenden Blättchen.

0.1022 g Sbst.: 11.3 ccm N ( $15^{\circ}$ , 751 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ . Ber. N 13.86. Gef. N 13.35.

Das Phenylhydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , bildet gelbrothe Blättchen vom Schmp.  $147$ – $148^{\circ}$ .

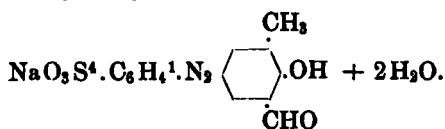
0.0714 g Sbst.: 10.5 ccm N ( $16^{\circ}$ , 750 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_4$ . Ber. N 16.92. Gef. N 17.07.

Das  $\alpha$ -Naphtylimid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$  zeichnet sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Es ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und krystallisirt aus einer Mischung beider in grossen, goldglänzenden Blättern, die sich bei  $158$ – $160^{\circ}$  verflüssigen.

0.1558 g Sbst.: 16.7 ccm N ( $25^{\circ}$ , 751 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ . Ber. N 11.53. Gef. N 11.58.

5-Benzolazo-2-oxytoluylaldehyd(3)-*p*-Sulfosaures Natrium,

7.5 g Sulfanilsäure, 3.8 g Natriumcarbonat und 2.7 g Natriumnitrit wurden in 100 ccm Wasser gelöst, durch Zusatz von 10 ccm rauchender Salzsäure diazotirt und zu einer gut gekühlten Lösung von 5 g Aldehyd in 180 ccm 10-procentiger Natronlauge gegeben. Nach einer halben Stunde wurde die Mischung mit Essigsäure angesäuert.

Das krystallinisch ausfallende Mononatriumsalz wird aus sehr verdünntem Alkohol in gelben Krystallblättchen erhalten, die, bis 280° erhitzt, nicht schmelzen. Zur Analyse wurden sie bei 140° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0.2216 g Sbst. verloren dabei 0.0226 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>SNa + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 9.52. Gef. H<sub>2</sub>O 10.19.

0.1818 g Sbst.: 14.5 ccm N (27°, 751 mm). — 0.3548 g Sbst.: 0.0767 g SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>SNa. Ber. N 8.48, Na 6.73.

Gef. „ 8.69, „ 7.03.

Spaltung des benzolazooxytoluylaldehydsulfosauren Natriums durch Brom: 5-Brom-2-oxytoluylaldehyd (3).



5 g des Mononatriumsalzes der Sulfosäure wurden in 150 ccm Wasser gelöst und Bromwasser tropfenweise unter Umrühren hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich zunächst tiefroth, wurde aber allmählich heller und schliesslich ganz farblos; gleichzeitig schieden sich ziemlich reichlich Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 66—67° schmolzen. Indessen war das Präparat noch nicht ganz rein, wie eine Analyse der Substanz lehrte. Sie wurde daher in das Phenylhydrazon verwandelt und dieses mit dem Phenylhydrazon verglichen, das aus dem Einwirkungsproduct von Brom auf 2-Oxytoluylaldehyd (3) erhalten war. Beide wurden identisch befunden; es lag also in dem beschriebenen Spaltungsproduct in der That der Bromkresotinaldehyd vor.

Zur directen Darstellung des Bromkresotinaldehyds versetzten wir 1 g Oxytoluylaldehyd, in trockenem Chloroform gelöst, mit einem Molekulargewicht (=0.7 g) Brom, liessen in verschlossenem Kölbchen



stehen, bis die Farbe des Halogens verschwunden war, und dann in einer Krystallisirschale das Lösungsmittel verdunsten. Es hinterblieben farblose, seidenglänzende Krystalle, die bei 78° schmolzen.

In alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin erwärmt, ergaben sie eine in gelblichen Blättern krystallisierende Substanz, die bei 137—138° flüssig wurde und bei der Analyse den für das Bromoxytoluylaldehydphenylhydrazon erforderlichen Stickstoffgehalt ergab.

0.2048 g Sbst.: 17.0 ccm N (19°, 755 mm). — 0.2264 g Sbst.: 18.7 ccm N (25°, 750 mm).

$C_{14}H_{13}ON_2Br$ . Ber. N 9.21. Gef. N 9.48, 9.09.



Es schien nicht ausgeschlossen, dass der aus der Sulfosäure gewonnene, gebromte Aldehyd durch die zugehörige Kresotinsäure verunreinigt war. Wir haben deswegen diese bisher unbekannte Verbindung dargestellt und uns überzeugt, dass merkliche Mengen davon dem Rohaldehyd nicht beigemischt waren.

Bromkresotinsäure wird unschwer erhalten, wenn man 2-Oxytoluylsäure (3) (dargestellt aus *o*-Kresolnatrium und Kohlensäure)<sup>1)</sup>, in Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge Brom behandelt. Sie löst sich in verdünntem Alkohol leichter als der Aldehyd und krystallisiert daraus in langen, weissen, bei 231—232° schmelzenden Nadeln. Ihr Baryumsalz ist ziemlich löslich in heissem Wasser; es bildet farblose, grosse Blätter.

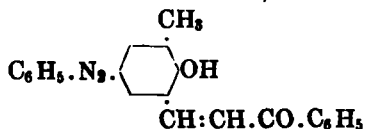
0.2414 g Sbst.: 0.3647 g  $CO_2$ , 0.0697 g  $H_2O$ .

$C_8H_7O_3Br$ . Ber. C 41.55, H 3.03.

Gef. » 41.19, » 3.20.

Condensation des 5-Benzolazo-2-oxytoluylaldehyd (3) und seiner Sulfosäure mit Acetophenon.

1-Methyl-2-oxy-3-[ $\gamma$ -keto- $\gamma$ -phenylpropenyl]-5-benzolazo-benzol,



5 g Oxyazoaldehyd wurden unter Erwärmen in der dreifachen Menge Alkohol gelöst; zu der heissen Flüssigkeit setzten wir 5 g

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 14, 456.

Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und die berechnete Menge Acetophenon nebst soviel Alkohol, dass es nicht ausfiel. Nach drei Tagen wurde das dunkelrothe, fast schwarze Gemisch mit Wasser verdünnt und angesäuert. Der Niederschlag wurde nach dem Absetzen abfiltrirt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt. Das Condensationsproduct wird so als rothgelbes, unter Zersetzung bei 180—181° schmelzendes Krystallmehl erhalten.

0.1471 g Sbst.: 0.4164 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O. — 0.1432 g Sbst.: 10.1 ccm N (19°, 749 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 5.27, N 8.18.

Gef. » 77.19, » 5.59, » 7.99.

1-Methyl-2-oxy-3-[γ-keto-γ-phenylpropenyl]-5-benzol-sulfosäureazo-benzol, Mononatriumsalz,



5 g Mononatriumsalz der Benzolazooxytoluylaldehydsulfosäure wurden in 50 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst und mit einem Molekül Acetophenon in 30 ccm Alkohol versetzt. Nach 24 Stunden hatte sich das neutrale Natriumsalz des Condensationsproductes in prächtigen, schwarzvioletten, metallglänzenden Blättern als fester Krystallkuchen abgeschieden. Es wurde in Wasser suspendirt und durch Zusatz von Essigsäure in das saure Salz übergeführt, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weiter gereinigt werden kann; die erhaltenen rothgelben Krystalle verflüssigten sich im Schwefelsäurebade erhitzt nicht. Sie wurden durch längeres Erhitzen auf 140° vom Krystallwasser befreit und mit folgendem Resultat analysirt.

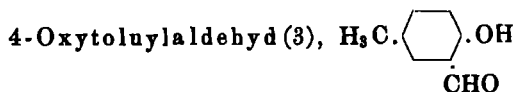
0.2928 g Sbst.: 18.1 ccm N (32°, 755 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Na. Ber. N 6.31. Gef. N 6.56.

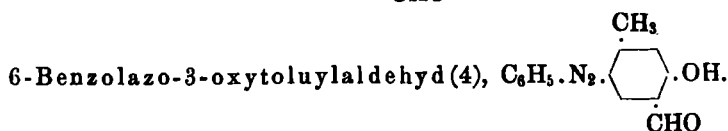
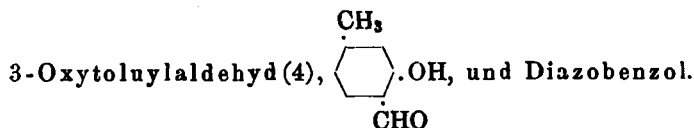
Die Condensation war also in der gewünschten Weise verlaufen.

2-Oxytoluylaldehyd (5), OHC.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$  .OH, und Diazobenzol.

1 g p-Oxytoluylaldehyd, erhalten als Nebenproduct bei der Darstellung des o-Oxyaldehyds, wurde unter den gleichen Bedingungen wie dieser mit Diazobenzol zu kuppeln versucht. Auch nach viertägigem Stehen hatte keine Reaction stattgefunden; auf Zusatz von Essigsäure fiel ein harziges Product aus, aus dem durch öfteres Umkrystallisiren das Ausgangsmaterial unverändert wiedergewonnen wurde.



ist gegen Diazobenzol ebenso beständig, wie der *p*-Oxyaldehyd aus *o*-Kresol. Nach einem Kuppelungsversuch fiel er beim Ansäuern so rein aus, dass er nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt besass.



2 g Aldehyd wurden in der mehrfach beschriebenen Weise mit Diazobenzolchlorid gekuppelt. Nach zwei Stunden wurde etwas ausgeschiedenes Harz abfiltrirt und das dunkelrothe Filtrat mit Kohlensäure gesättigt. Der dabei ausfallende Niederschlag enthielt ziemlich viel Verunreinigungen; durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol liess sich daraus schliesslich ein rothbrauner, krystallinischer Körper isoliren, der bei 143—144° schmolz und die Zusammensetzung eines Benzolazokresolaldehyds besass.

0.1482 g Sbst.: 0.3762 g  $\text{CO}_2$ , 0.0704 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1488 g Sbst.: 15.4 ccm N (13°, 755 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 70.00, H 5.00, N 12.08.  
 Gef. » 69.39, » 5.27, » 12.15.

Das Phenylhydrazon des Azoaldehyds krystallisirt aus Alkohol in hellbraunen, glänzenden Blättern, die sich bei 123—125° verflüssigen.

0.1824 g Sbst.: 26.9 ccm N (15.5°, 757 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_3$ . Ber N 16.92. Gef. N 17.18.