

Reaktionsgemisch mehr oder weniger Dibromderivat und entsprechend unverändertes Xylenol. Eine isomere Monobromverbindung zu isolieren, ist bis jetzt nicht gelungen.

*Dibromderivat* (*o,p*-Dibrom-*symm.-m*-xylenol). Man verfährt wie oben, nur wendet man die doppelte Menge Brom an.

Kleine, weiße Krystallchen aus niedrig siedendem Petroläther. Schmp. 73—74°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln.

0.1875 g Sbst.: 0.2507 g Ag Br.

$C_8H_8OBr_2$ . Ber. Br 57.1. Gef. Br 56.9.

*Tribrom-symm.-m-xylenol*. Wurde gleichfalls in essigsaurer, jedoch konzentrierterer Lösung mit der berechneten Menge Brom dargestellt. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde, übereinstimmend mit den Angaben von Noëting und Forel<sup>1)</sup>, sowie von Knoevenagel<sup>2)</sup> bei 165—166° gefunden.

Marburg, Chemisches Institut.

**210. K. v. Auwers und E. Borsche: Über die Bildung von Mono- und Dis-azoverbindungen aus Phenolen und Phenoläthern.**

(Eingegangen am 8. Oktober 1915.)

Bei der Arbeit von Michaelis und dem einen von uns<sup>3)</sup> über den gleichen Gegenstand waren noch einige Fragen übrig geblieben, zu deren Beantwortung wir die im Folgenden besprochenen Versuche angestellt haben.

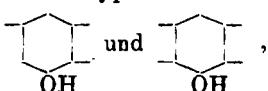
Durch jene früheren Untersuchungen war im wesentlichen gezeigt worden, daß die Kuppelungsfähigkeit von Phenolen und Phenoläthern im allgemeinen mit der Zahl der in ihren Molekülen vorhandenen Alkylgruppen steigt, und daß im besonderen hierbei den *meta*-ständigen Alkylen die größte Wirksamkeit zukommt. Es waren jedoch bisher nur ein- und zweifach alkylierte Phenole in dieser Richtung untersucht worden, und es blieb noch festzustellen, ob der Zutritt eines dritten und vierten Alkyls das Kuppelungsvermögen dieser Substanzen noch mehr steigern oder im Gegenteil abschwächen würde.

<sup>1)</sup> B. 18, 2679 [1885].

<sup>2)</sup> A. 281, 122 [1894].

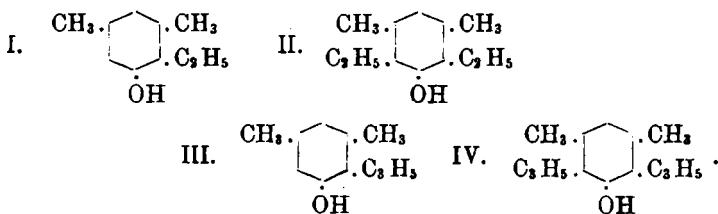
<sup>3)</sup> B. 47, 1275 [1914].

## Einkernige Phenole vom Typus:



um die es sich in erster Linie handelte, waren bis vor kurzem nur in geringer Zahl bekannt und außerdem, wie z. B. das *iso*-Pseudocumenol und das Durenol, so schwierig in größeren Mengen zu beschaffen, daß ein systematisches Studium jener Frage anfangs recht unbequem erschien. Ein glückliches Zusammentreffen verschiedener Beobachtungen erschloß jedoch gerade im Beginn unserer Arbeit neue Wege für die Darstellung der gewünschten Tri- und Tetraalkylphenole.

Erstens konnten wir feststellen (vergl. die vorhergehende Mitteilung), daß das *symm.* *m*-Xylenol bei der Friedel-Craftsschen Synthese ein Mono- und ein Di-aceto-Derivat liefert, in denen sich die Acetylgruppen ausschließlich in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl befinden. Aus diesen Oxyketonen ließen sich nach dem vortrefflichen Reduktionsverfahren, das Clemmensen<sup>1)</sup> kurz vorher angegeben hatte, ohne Schwierigkeit ein Mono- und ein Diäthyl-xylenol gewinnen, denen die Formeln I und II zukommen.



Zweitens erschien damals die interessante Mitteilung von Claisen und Eisleb<sup>2)</sup> über die Umlagerung der Allyläther von Phenolen, auf Grund deren ein *o*-Allyl- und ein *o,o*-Diallyl-*symm.-m*-xylenol (III und IV) dargestellt werden konnten. Die zweite dieser Verbindungen haben wir allerdings bis jetzt nur in kleiner Menge erhalten, so daß die Einwirkung von Diazoverbindungen auf ihren Methyläther noch nicht untersucht werden konnte.

Es wurde zunächst die Kuppelungsfähigkeit der freien trisubstituierten Phenole untersucht. Da, wie früher gezeigt, das Verhältnis zwischen entstehender Mono- und Dis-azoverbindung nicht nur von der Konzentration der Lauge, sondern auch von anderen Ver-

<sup>1)</sup> B. 46, 1837 [1913]; 47, 51, 687 [1914].

<sup>2)</sup> A. 401, 21 [1913].

suchsbedingungen, namentlich von der Menge des verarbeiteten Phenols abhängt, stellte man die einzelnen Versuche unter möglichst gleichen Bedingungen an und zog zum Vergleich auch das *symm.* *m*-Xylenol nochmals heran. Die folgende kleine Tabelle gibt an, wieviel Mono- und Dis-azo-Derivat aus je 1 g der einzelnen Phenole erhalten wurde, wenn die Substanz in 100 ccm Natronlauge mit der äquimolekularen Menge einer normalen Diazobenzollösung bei gleicher Temperatur gleich lange stehen gelassen wurde.

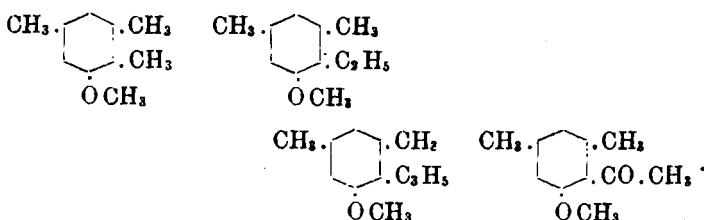
	Mono- derivat	Dis- derivat		Mono- derivat	Dis- derivat
<chem>CH3.c1ccccc1.O.CC</chem>	0.5 g	0.85 g	<chem>CH3.c1ccccc1.O.CC(C)C</chem>	0.44 g	0.81 g
<chem>CH3.c1ccccc1.O.CC(C2CC2)C</chem>	0.39 g	0.7 g	<chem>CH3.c1ccccc1.O.CC(C)OC(=O)C</chem>	0.95 g	0.34 g

Man sieht, daß das dritte Alkyl den Verlauf der Reaktion nicht wesentlich beeinflußt, denn die beiden Trialkylphenole neigen ungefähr ebenso sehr zur Bildung von Disazokörpern wie das in dieser Hinsicht ausgezeichnete *symm.* *m*-Xylenol. Dagegen setzt eine *orthoständige* Acetogruppe das Kuppelungsvermögen beträchtlich herab, entsprechend der allgemeinen Regel, daß negative Substituenten in diesem Sinne zu wirken pflegen. Auch die Tatsache, daß Äthyl- und Allylxylenol ungefähr gleich leicht kuppeln, war vorauszusehen, da nach den Untersuchungen von W. Borsche<sup>1)</sup> ungesättigte Substituenten in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl die Kuppelfähigkeit von Phenolen nicht beeinträchtigen.

Bei den vierfach substituierten Phenolen war nur zu ermitteln, ob sie mit derselben Leichtigkeit kuppeln wie einfache Phenole. Versuche mit *o,o*-Diäthyl-xylenol und Diazobenzol sowie *p*-Nitro-diazobenzol zeigten, daß dies der Fall ist. Interessanter als dieses zu erwartende Ergebnis ist die Feststellung, daß auch das *o,o*-Diaceto-Derivat des *symm.* *m*-Xylenols ohne jede Schwierigkeit mit Diazobenzol eine Azoverbindung liefert (vergl. die vorhergehende Mitteilung), also auch zwei negative Gruppen in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl der Kuppelung nicht hinderlich sind.

<sup>1)</sup> B. 33, 1325 [1900]; Borsche und Bolser, B. 34, 2094 [1901].

Von Äthern dreifach substituierter Phenole wurden die folgenden untersucht:



Die beiden ersten Verbindungen vereinigen sich in essigsaurer Lösung mit Azophorrot ebenso glatt wie der Methyläther des *symm.* *m*-Xylenols, nur verläuft der Prozeß etwas langsamer, denn beispielsweise vom Methyläther des *o*-Äthyl-xylenols waren nach 2 Tagen erst rd. 50 % umgesetzt, doch ging die Kuppelung weiter. Beim Äther des Allyl-xylenols schien die Reaktion noch etwas langsamer vor sich zu gehen; auch war das Rohprodukt im Gegensatz zu den sonstigen Beobachtungen etwas verschmiert, wodurch die Ausbeute beeinträchtigt wurde. Doch läßt sich auch in diesem Fall bei genügend langer Dauer des Versuches annähernd vollständige Kuppelung erzielen. Dagegen erwies sich der Methyläther des *o*-Acetoxylenols als kaum reaktionsfähig, denn er lieferte unter den üblichen Bedingungen im Laufe mehrerer Tage mit Azophorrot nur eine ganz geringe Menge eines schmierigen roten Produkts, das vielleicht das Kuppelungsprodukt in unreinem Zustande darstellte. Die reaktionshemmende Wirkung des negativen Radikals macht sich also beim Äther noch stärker geltend als beim freien Phenol.

Im Einklang damit entstand aus dem Methyläther des *o,o*-Diacetoxylenols und Azophorrot überhaupt keine Azoverbindung. Aber auch der Methyl- und der Äthyläther des *o,o*-Diäthoxylenols kuppelten schlecht, denn nach mehrfätigem Stehen der Mischung wurde viel unveränderter Äther zurückgewonnen, und das Reaktionsprodukt war stark verschmiert, so daß bei den kleinen Mengen, mit denen diese Versuche ausgeführt wurden, eine völlige Reinigung nicht möglich war.

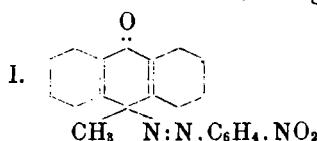
Man kann also nach den bisherigen Versuchen sagen, daß die Kuppelung der Phenoläther durch das dritte Alkyl etwas verlangsamt, durch das vierte aber stark gehemmt wird.

Da bisher nur Methyläther zu den Kuppelungsversuchen verwendet worden waren, schien es nicht überflüssig, zu prüfen, wie sich die homologen Äther, namentlich solche mit einem verzweigten oder ungesättigten Radikal, verhalten. Zu diesem Zweck wurden der Iso-

propyl-, der *tert.*-Butyl- und der Allyl-äther des *symm.* *m*-Xylenols mit Azophorrot behandelt. Das Isopropyl- und das Allyl-Derivat ließen sich ähnlich leicht kuppeln wie der Methyläther; auch der Äther mit dem *tertiären* Radikal erwies sich als kupplungsfähig, doch konnte wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge die Reaktion nicht quantitativ verfolgt werden.

Der günstige Einfluß, den *meta*-Substituenten auf das Kuppelungsvermögen der Phenole und ihrer Äther ausüben, ist früher nur für einwertige Phenole festgestellt worden. Dies gilt aber auch für mehrwertige Phenole, denn unter den gleichen Bedingungen, unter denen die Methyläther des *symm.* *m*-Xylenols, des Resorcins und des Orcins mit großer Geschwindigkeit durch Azophorrot in Azokörper verwandelt werden, tritt bei den Dimethyläthern des Brenzcatechins und des Hydrochinons kaum eine Reaktion ein. Ähnliches ist inzwischen auch von K. H. Meyer, Irschick und Schlosser<sup>1)</sup> beobachtet worden.

Aus den neuen Versuchen geht mit gleicher Deutlichkeit wie aus den früheren hervor, daß ausschließlich *meta*-ständige Alkyl- und Alkoxy-Gruppen die charakteristische Erhöhung des Kuppelungsvermögens bei Phenolen und Phenoläthern hervorzurufen vermögen. Eine Erklärung hierfür, die über eine mehr oder weniger wahrscheinliche Vermutung hinausginge, läßt sich zurzeit nicht geben, zumal eine solche Erklärung auch für den in gewissen anderen Fällen beobachteten reaktionsfördernden Einfluß von Alkylen zutreffen müßte. Auch wird jeder Erklärungsversuch von der Auffassung abhängen, die man von dem Wesen des Kuppelungsprozesses hat. In dieser Beziehung sei hier betont, daß wir die grundsätzliche Bedeutung der Beobachtung von K. H. Meyer und seinen Mitarbeitern (a. a. O.), nach der die Existenz der Verbindung I gesichert erscheint,



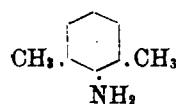
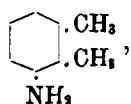
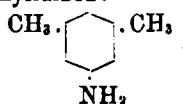
voll anerkennen, denn damit ist zum erstenmal experimentell festgestellt, daß eine Anlagerung einer Diazoverbindung an die Doppelbindungen im Benzolkern eines Phenoläthers tatsächlich stattfinden kann<sup>2)</sup>. Wie weit man dies verallgemeinern und im besonderen auf den Kuppelungsmechanismus der freien Phenole übertragen will, bleibt

<sup>1)</sup> B. 47, 1741 [1914].

<sup>2)</sup> Allerdings wären weitere Beweise für die Konstitution des Körpers erwünscht; namentlich wäre die Möglichkeit, daß in ihm ein Diazoäther oder ein Diazoniumsalz vorliegen könnte, noch bestimmter auszuschließen.

freilich auch nach dieser wichtigen Entdeckung bis auf weiteres Ansichtssache. Der Gedanke, daß die Kuppelung sich bei Phenolen und Phenoläthern nach dem gleichen Schema abspielt, von dem nur in besonderen Fällen abgewichen wird, hat gewiß viel Verlockendes für sich, und es ist sehr wohl möglich, daß er das richtige trifft. Aber das schon früher hervorgehobene Bedenken bleibt bestehen, daß nämlich der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der freien Phenole und ihrer Äther doch größer ist, als es nach der Darstellung von K. H. Meyer scheinen könnte. Denn der Satz, daß alle Äther nur »etwas schlechter« kuppeln, als die zugehörigen Phenole, gilt in dieser Allgemeinheit nicht, da beispielsweise von den einwertigen Phenolen auch diejenigen ohne *meta*-ständiges Alkyl rasch und glatt Azoverbindungen liefern, während ihre Äther nahezu indifferent gegen Diazoverbindungen sind. Die Gruppe OR steigert somit in diesen Fällen die Additionsfähigkeit der Doppelbindungen nicht nur nicht »enorm«, sondern ohne Zutritt eines wirksamen Alkyls überhaupt kaum in erkennbarer Weise. Man muß daher entweder einen außerordentlichen Unterschied in der »aktivierenden« Wirkung von OH und OR annehmen oder die Möglichkeit zulassen, daß die freien Phenole nicht nur ausnahmsweise, sondern in der Regel anders reagieren, als ihre Äther. Auch der naheliegende Vergleich mit den verschiedenen Arten der aromatischen Amine spricht hierfür, denn es ist ja zur Genüge bekannt, daß bei einer ganzen Reihe von Umsetzungen die primären und sekundären Amine zuerst mit ihrer Seitenkette reagieren, während aus den tertiären Verbindungen ohne weiteres im Kern substituierte Derivate erhalten werden, deren Bildung freilich auf der Umlagerung ursprünglich entstandener Anlagerungsprodukte beruhen kann.

Im Hinblick auf diese Analogie haben wir einige Versuche darüber angestellt, ob etwa auch die Bildung von Aminoazoverbindungen durch *meta*-ständige Alkyle in ähnlicher Weise erleichtert wird, wie die Entstehung von Oxyazokörpern und deren Äthern. Nach Untersuchungen, die Mehner<sup>1)</sup> über die Kuppelung der drei Toluidine mit Diazoverbindungen angestellt hat, war dies nicht unwahrscheinlich, denn Mehner fand, daß das *m*-Toluidin im Gegensatz zu seinen Isomeren und zum Anilin eine ausgesprochene Neigung besitzt, an Stelle von Diazoaminoverbindungen die entsprechenden Aminoazoderivate zu bilden. Wir erwarteten daher, daß von den drei Xyldinen:



<sup>1)</sup> J. pr. [2] 65, 401 [1902].

die symmetrisch gebaute Verbindung diese Neigung in noch ausgeprägterem Maße, das *vic.* *m*-Derivat dagegen gar nicht zeigen würde, während das *vic.* *o*-Xyldin eine mittlere Stellung einnehmen sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn aus allen drei Aminen wurden Gemische erhalten, in denen das prozentuale Verhältnis von Amino-azo- und Diazoamino-Verbindung nicht wesentlich verschieden war. Allerdings war die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, die zunächst stets ölig oder harzig waren, mit Verlusten verbunden, so daß das Mengenverhältnis nicht genau bestimmt werden konnte. Es besteht aber keinesfalls hier ein so charakteristischer Einfluß des *meta*-ständigen Alkyls wie bei der Kuppelung der Phenole und namentlich ihrer Äther. Eine weitere Ausdehnung dieser Versuche erschien daher zwecklos.

#### Experimenteller Teil.

Die Kuppelungsversuche mit Diazobenzol und freien Phenolen, sowie die mit Azophorrot und Phenoläthern wurden in derselben Weise ausgeführt, wie früher<sup>1)</sup> angegeben ist. Auch bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde im wesentlichen wie früher verfahren. Die in der Arbeit vorkommenden Mikroanalysen sind auswärts ausgeführt worden.

#### Derivate des *symm.* *m*-Xylenols.

*p*-Nitrobenzolazo-*symm.*-*m*-xylenol-isopropyläther. Zur Darstellung des Isopropyläthers des Xylenols digerierte man zunächst eine Lösung des Phenols in Isopropylalkohol mit der äquivalenten Menge Natrium-isopropylat  $\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbade, gab dann die anderthalbfach-molekulare Menge Isopropylbromid zu und erhitzte das Gemisch 6 Stunden im Rohr auf  $100^\circ$ . Nach der üblichen Reinigung wurde der Äther zum Schluß rektifiziert.

Farbloses Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei  $208\text{--}210^\circ$  siedet.

0.1793 g Sbst.: 0.5311 g CO<sub>2</sub>, 0.1477 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 80.5, H 9.8.

Gef. > 80.8, • 9.2.

Das Kuppelungsprodukt von 2 g Äther mit Azophorrot schied sich ziemlich langsam als hellroter Niederschlag aus der verdünnten essigsauren Lösung ab. Nach mehrtägigem Stehen filtrierte man die Substanz ab und schüttelte sie  $\frac{1}{4}$  Stunde mit 4-prozentiger Natronlauge, um etwa beim Kuppelungsprozeß entstandenes Verseifungsprodukt zu entfernen. Dies wurde so oft wiederholt, bis das alkalische Filtrat fast farblos abließ. Der alkaliunlösliche Rückstand betrug 2 g

<sup>1)</sup> B. 47, 1288 [1914].

— statt theoretisch 3.3 g —, das Alkalilösliche wog nach dem Trocknen nur 0.045 g.

Der Isopropyläther des Nitrobenzolazo-xylenols krystallisiert aus Ligroin in braunvioletten, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 92—93°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzin und Petroläther; sonst im allgemeinen leicht löslich.

0.2030 g Sbst.: 23.2 ccm N (14°, 744 mm).<sup>1)</sup>

$C_{17}H_{19}O_3N_3$ . Ber. N 13.4. Gef. N 13.3.

*p*-Nitrobenzolazo-*symm.-m*-xylenol-allyläther. Eine Lösung äquimolekularer Mengen von Xylenol und Natriumäthylat in absolutem Alkohol wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Allylbromid bis zum Eintreten der neutralen Reaktion gekocht. Der in üblicher Weise abgeschiedene und gereinigte Allyläther des Xylenols wurde schließlich im Vakuum rektifiziert.

Farbloses Öl, das unter 11 mm Druck bei 109° siedet.

0.1087 g Sbst.: 0.3250 g  $CO_2$ , 0.0871 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O$ . Ber. C 81.4, H 8.7.

Gef. > 81.5, > 9.0.

Die Kupplung des Äthers mit Azophorrot ging rasch und glatt vor sich. Das krystallinische, ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde aus Benzin umkristallisiert.

Braunrote, flache, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 102—103°. Löslichkeit ähnlich wie die des Isopropyläthers.

0.1792 g Sbst.: 8.6 ccm  $\%_2$ -Säure nach Kjeldahl.<sup>2)</sup>

$C_{17}H_{17}O_3N_3$ . Ber. N 13.5. Gef. N 13.4.

#### *Derivate des iso-Pseudocumenols.*

Dieses Phenol wurde aus Pseudocumidin über die von Edler<sup>3)</sup> dargestellten Zwischenprodukte und nach seinen Vorschriften gewonnen. Die Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen wurden seinen Angaben entsprechend gefunden.

Der Methyläther des Phenols wurde mit Dimethylsulfat dargestellt und siedete bei 213—216°.

*p*-Nitrobenzolazo-*iso-pseudocumenol-methyläther*. Ein Versuch mit 1 g Äther lieferte im Laufe von 2 Tagen in befriedigender Ausbeute das Azoderivat.

Braunrote, atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 130—132°. Löslichkeit ähnlich wie die des oben beschriebenen Körpers.

0.1710 g Sbst.: 20.9 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N_3$ . Ber. N 14.1. Gef. N 14.2.

<sup>1)</sup> Bei sämtlichen Stickstoffbestimmungen wurde das Gas in trockenem Zustand gemessen. <sup>2)</sup> Diese Bestimmung wurde auswärts ausgeführt.

<sup>3)</sup> B. 18, 629 [1885]. — Dissert., Rostock 1885.

*Derivate des o-Aceto-symm.-m-xylenols.*

Äquimolekulare Mengen *o*-Aceto-xylenol und Diazobenzol blieben in 1-prozentiger Natronlauge 1½ Tage in der Kälte stehen, wobei sich ein roter Niederschlag abschied. Man säuerte darauf mit Essigsäure an und trennte das Gemisch von Mono- und Dis-Azokörper durch 2-prozentige Lauge. Von ersterem erhielt man 0.95 g, von letzterem 0.34 g aus 1 g angewandtem Oxyketon.

Das *p*-Benzolazo-*o*-aceto-symm.-*m*-xylenol krystallisiert aus Petroläther in feinen, orangefarbigen Nadelchen, ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich und schmilzt nicht ganz scharf bei 94°. Leicht löslich in wässrigen Laugen.

0.1519 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ . Ber. N 10.4. Gef. N 10.5.

Das *o,p*-Dis-benzolazo-Derivat gewinnt man durch Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol in glänzenden, braunen Nadeln vom Schmp. 169—170°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol; in den meisten anderen Mitteln schwieriger.

0.1538 g Sbst.: 19.4 ccm N (14°, 751 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_4$ . Ber. N 15.1. Gef. N 14.8.

Bei einem Versuch, den Methyläther des Aceto-xylenols mit Azophorrot zu kuppfeln, schieden sich zwar im Laufe mehrerer Tage geringe Mengen rotgefärbter Schlieren ab, doch bestanden sie zum größten Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial. Ob daneben ein wenig Azoverbindung entstanden war, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden.

*Derivate des o-Äthyl-symm.-*m*-xylenols.*

Die in der Überschrift genannte Verbindung, die auch als 3.5-Dimethyl-2-äthyl-phenol bezeichnet werden kann, lässt sich leicht nach dem Clemmenseschen Verfahren aus dem *o*-Acetoderivat des symm. *m*-Xylenols gewinnen.

Man kochte beispielsweise 12.5 g des Oxyketons mit 50 g amalgamiertem Zink und 180 g mäßig verdünnter Salzsäure unter wiederholtem Nachfügen von etwas konzentrierter Säure 8 Stunden unter Rückfluß und leitete dann Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch. Das äthilierte Phenol ging in weißen Nadeln über, die nach dem Trocknen auf Ton einmal aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie.

Glänzende, flache Nadeln. Schmp. 80—81°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich; wenig in heißem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine grünliche Färbung.

0.1095 g Sbst.: 0.3220 g CO<sub>2</sub>, 0.0953 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 79.9, H 9.4.

Gef. » 80.2, » 9.7.

Der Methyläther des Äthyl-xylenols wurde in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat dargestellt.

Farbloses Öl, das unter 10 mm Druck bei 110° siedet.

0.1798 g Sbst.: 0.5294 g CO<sub>2</sub>, 0.1550 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 80.5, H 9.8.

Gef. » 80.3, • 9.7.

*p-Benzolazo-o-äthyl-symm.-m-xylenol.* Bei einem mit 3 g Äthyl-xylenol angestellten Versuch wurde 1 g Monoazoderivat gegenüber 2.6 g der Disazoverbindung erhalten. Ein Versuch mit 1 g des Phenols lieferte 0.39 g Mono- und 0.7 g Dis-Derivat.

Leuchtend rote, atlasglänzende, flache Nadeln aus Petroläther. Schmp. 119—120°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.1827 g Sbst.: 17.4 ccm N (15°, 752 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 11.0. Gef. N 11.2.

*o, p-Dis-benzolazo-o-äthyl-symm.-m-xylenol.* Hinterblieb nach mehrfachem Ausziehen des Reaktionsgemisches mit verdünnter Lauge und wurde aus viel Alkohol umkristallisiert.

Braune, goldglänzende Nadeln vom Schmp. 148—149°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in den meisten anderen Mitteln.

0.2328 g Sbst.: 31.4 ccm N (14°, 751 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. N 15.7. Gef. N 15.9.

*p-Nitrobenzolazo-o-äthyl-symm.-m-xylenol-methyläther.* Aus dem Reaktionsgemisch wurde nach 2½ Tagen die ausgeschiedene Azoverbindung abfiltriert. Die Ausbeute entsprach 50% der Theorie, doch war der Prozeß noch nicht vollendet, denn aus dem Filtrat fiel bei weiterem Stehen noch mehr von dem Kuppelungsprodukt aus.

Kleine, glasglänzende, braunrote Nadelchen aus Benzin. Schmp. 120—121°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Benzin und Petroläther.

0.1751 g Sbst.: 19.8 ccm N (16°, 750 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 13.4. Gef. N 13.2.

#### *Derivate des o-Allyl-symm.-m-xylenols.*

*o-Allyl-symm.-m-xylenol.* Man erhitze den Xylenol-allyläther (s. ob.) am Steigrohr, bis ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer nicht mehr stieg, befreite das Umlagerungsprodukt durch mehrfaches Schütteln mit Lauge von alkaliublöslichen Beimengungen und destillierte

zum Schluß im Vakuum. Das Allyl-xylenol ging unter einem Druck von 17 mm bei 135—136° über und erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert werden konnte.

Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 50.5°. In allen gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0.1255 g Sbst.: 0.3747 g CO<sub>2</sub>, 0.0938 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{11}H_{14}O$ . Ber. C 81.4, H 8.7.  
 Gef. » 81.4, » 8.4.

Der Methyläther des Phenols wurde mit Dimethylsulfat dargestellt. Farbloses Öl; Sdp.<sub>10</sub> = 116°.

0.1599 g Sbst.: 0.4782 g CO<sub>2</sub>, 0.1319 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{12}H_{16}O$ . Ber. C 81.8, H 9.1.  
 Gef. » 81.6, » 9.2.

*p-Benzolazo-o-allyl-symm.-m-xylenol.* Aus 1 g Allyl-xylenol wurden 0.44 g Mono- und 0.81 g Dis-Derivat erhalten.

Derbe, rote, rosettenförmig verwachsene Nadeln aus Petroläther. Schmp. 94—95°. Löslichkeit ähnlich der der entsprechenden Äthylverbindung.

0.1863 g Sbst.: 20.7 ccm N (13°, 751 mm).  
 $C_{18}H_{19}O_3N_3$ . Ber. N 12.9. Gef. N 13.1.

Das Dis-benzolazo-Derivat krystallisiert aus Alkohol in violett-braunen, verfilzten Nadeln und schmilzt bei 132—133°. Ähnelt in seinen Löslichkeitsverhältnissen gleichfalls der Äthylverbindung.

0.1364 g Sbst.: 17.4 ccm N (17°, 751 mm).  
 $C_{23}H_{22}ON_4$ . Ber. N 15.1. Gef. N 14.8.

*p-Nitrobenzolazo-Derivat des Methyläthers.* Das nach 2½ Tagen abfiltrierte Kuppelungsprodukt war ziemlich schmierig, so daß die Reinigung verlustreich war und schließlich nur 24% der theoretischen Ausbeute an reinem Azokörper erhalten wurden. Doch schieden sich auch in diesem Falle bei längerem Stehen noch weitere Mengen der Azoverbindung ab.

Aus Benzin krystallisiert der Körper in glanzlosen, aus Methylalkohol in bläulich glänzenden, braunen Nadeln. Schmp. 94—94.5°. In seiner Löslichkeit entspricht er den ähnlich gebauten Substanzen.

0.1863 g Sbst.: 20.7 ccm N (13°, 751 mm).  
 $C_{18}H_{19}O_3N_3$ . Ber. N 12.9. Gef. N 13.1.

#### *Derivate des o,o-Diaceto-symm.-m-xylenols.*

*Methyläther.* Wurde mit Dimethylsulfat dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Weisse, glänzende Prismen vom Schmp. 71—72°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.1282 g Sbst.: 0.3348 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{13}H_{16}O_3$ . Ber. C 70.9, H 7.3.  
 Gef. » 71.2, » 7.6.

Ein Versuch, diesen Äther mit Azophorrot zu kuppeln, verlief gänzlich ergebnislos, denn nach tagelangem Stehen war nicht die geringste Menge farbiger Substanz entstanden.

*Derivate des o,o-Diäthyl-symm.-m-xylenols.*

Das o,o-Diäthyl-xylenol oder 3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenol wurde aus dem o,o-Diaceto-xylenol in ähnlicher Weise dargestellt wie die einfach äthylierte Verbindung; nur kochte man in diesem Fall das Gemisch von Keton, amalgamiertem Zink und Salzsäure 1 $\frac{1}{2}$ , Tage lang. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das vierfach alkylierte Phenol durch Wasserdampf abgetrieben und dann aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert. Die Ausbeute betrug etwa 60% von der Menge des angewandten Diketons.

Flache, weiße, atlasglänzende Nadeln vom Schmp. 88°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0.0993 g Sbst.: 0.2958 g CO<sub>2</sub>, 0.0907 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{13}H_{18}O$ . Ber. C 80.9, H 10.2.  
 Gef. » 81.2, » 10.2.

Methyläther. Wurde mit Dimethylsulfat dargestellt. Gelbliches Öl, das bei 116—118° unter 10 mm Druck siedet.

0.1008 g Sbst.: 0.3012 g CO<sub>2</sub>, 0.0954 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{13}H_{20}O$ . Ber. C 81.2, H 10.5.  
 Gef. » 81.5, » 10.6.

Äthyläther. Wurde mit Natriumäthylat und Jodäthyl in absoluter alkoholischer Lösung gewonnen. Stark gelb gefärbtes Öl, das bei 254—255° siedet.

41.30 mg Sbst.: 122.6 mg CO<sub>2</sub>, 37.5 mg H<sub>2</sub>O.  
 $C_{14}H_{22}O$ . Ber. C 81.5, H 10.8.  
 Gef. » 81.0, » 10.2.<sup>1)</sup>

p-Benzolazo-o,o-diäthyl-symm.-m-xylenol. Sofort nach dem Zugießen der Diazolösung zur Auflösung des Phenols in verdünnter Natronlauge färbte sich die Flüssigkeit tief rot. Nach längerem Stehen wurde von harzigen Ausscheidungen abfiltriert und der Azo-

<sup>1)</sup>) Die gelbe Farbe und die nicht ganz stimmenden Analysenwerte deuten darauf hin, daß das Präparat eine Verunreinigung enthielt.

körper durch Kohlensäure gefällt. Das Rohprodukt krystallisierte man aus Petroläther um.

Feine, glasglänzende, rote Nadelchen, die bei 126—128° schmolzen. Im allgemeinen leicht löslich.

0.106 mg Sbst.: 3.7 ccm N (19°, 717 mm).

$C_{18}H_{22}ON_3$ . Ber. N 9.9. Gef. N 9.9.

*p-Nitrobenzolazo-o,o-diäthyl-symm.-m-xylenol.* Die Kuppelung wurde in essigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat vorgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde nach 2 Tagen abfiltriert, mit 50-prozentiger Essigsäure gewaschen und aus Benzin umkristallisiert.

Glänzende, braune Nadeln vom Schmp. 168—170°. In den meisten organischen Mitteln ziemlich leicht löslich.

0.1762 g Sbst.: 20.7 ccm N (20°, 732 mm).

$C_{18}H_{21}O_3N_3$ . Ber. N 12.8. Gef. N 13.2.

#### *Derivate des Orcins.*

*3-Methyläther des p-Nitrobenzolazo-orcins.* Beim Vermischen des Orcin-monomethyläthers mit Azophorrot in essigsaurer Lösung schied sich sofort ein zinnoberroter Niederschlag aus. Nach 3 Tagen wurde er abfiltriert und erst aus Alkohol, dann mehrfach aus Eisessig umkristallisiert. Die Ausbeute war ungefähr quantitativ.

Dunkelrote Nadeln mit bläulichem Glanz. Schmp. 225—226°. Leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig, im übrigen meist schwer löslich.

0.1840 g Sbst.: 22.9 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{14}H_{13}O_4N_3$ . Ber. N 14.6. Gef. N 14.3.

*p-Nitrobenzolazo-orcin-dimethyläther.* Orcin-dimethyläther, der durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von etwa beigemengten Verunreinigungen, namentlich Monomethyläther, befreit worden war, wurde unter den üblichen Bedingungen mit Azophorrot und Natriumacetat in Essigsäure angesetzt. Schon nach wenigen Minuten fiel ein dicker, rotbrauner Niederschlag aus, der nach 2 Tagen abfiltriert, gewaschen und dann mehrfach mit verdünnter Natronlauge verrieben wurde. Aus dem rot gefärbten Auszug fällte Kohlensäure eine geringe Menge eines bräunlichen Niederschlages, der im rohen Zustand bei 223—226° schmolz. Wahrscheinlich war er identisch mit dem Kuppelungsprodukt des Monomethyläthers, so daß, ähnlich wie in anderen Fällen, bei dem Prozeß in geringem Maße Verseifung eingetreten war.

Das Hauptprodukt, der Dimethyläther, der in nahezu theoretischer Ausbeute entstanden war, krystallisierte aus Alkohol in seiden-glänzenden, rotbraunen Nadeln vom Schmp. 100—101°. Leicht lös-

lich in Benzol und heißem Eisessig, in den übrigen Mitteln meist schwer löslich.

0.1430 g Sbst.: 18.1 ccm N (15°, 720 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 14.0. Gef. N 14.2.

#### Aminoazo-xylidine.

*p-Benzolazo-symm.-m-xylidin.* 3 g *symm. m-Xyldin* gab man mit 7 ccm einer ungefähr 10-prozentigen Salzsäure zu 50 ccm einer halbnormalen Phenyl diazoniumchlorid-Lösung und fügte dann unter Röhren und Eiskühlung 8.32 g (= 4 Mol.-Gew.) reines, wasserfreies Natriumbicarbonat hinzu. Das Gemisch färbte sich rot und schied dunkle Schmieren ab, die im Laufe einiger Tage soweit erhärteten, daß sie abgesaugt werden konnten. Das Produkt wurde in Äther gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine dickflüssige, dunkelrote Masse, die beim Verreiben mit Petroläther körnig wurde. Durch Aufstreichen auf Ton und wiederholtes Befeuchten mit Benzin wurde die Hauptmenge des noch anhaftenden Öles entfernt, und die zurückgebliebene Aminoazoverbindung schließlich dreimal aus Benzin umkristallisiert.

Dünne, rote, glasglänzende Nadeln, die bei 67° schmelzen. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.1629 Sbst.: 26.7 ccm N (15°, 737 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 18.7. Gef. N 18.8.

*p-Benzolazo-vic.-m-xylidin.* Es wurde ein Versuch mit 3 g *vic. m-Xyldin* unter den oben angegebenen Bedingungen angesetzt. Da das Reaktionsgemisch nach 3 Tagen noch nicht erhärtet war, nahm man es in Äther auf, trocknete die Lösung über Chlorcalcium, filtriert und leitete dann 1/2 Stunde trocknen Chlorwasserstoff ein. Die halbfeste Ausscheidung erstarrte über Nacht vollkommen; sie wurde darauf abfiltriert und so lange mit mäßig konzentrierter Salzsäure gekocht, bis kein Stickstoff mehr entwich, also die beigemengte Diazoamino-Verbindung gänzlich zerstört war. Das übrig gebliebene dunkelblaue salzaure Salz des Aminokörpers schlammte man in Äther auf, schüttelte das Gemisch mit 10-prozentigem Ammoniak durch, trocknete die ätherische Schicht über Chlorcalcium und ließ sie verdunsten. Der feste Rückstand wurde aus Benzin umkristallisiert.

Büsselförmig verwachsene, flache, braune Nadeln mit bläulichem Glanz. Schmp. 99—101°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie die des Isomeren.

0.0977 g Sbst.: 15.3 ccm N (15°, 750 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 18.7. Gef. N 18.3.

*p*-Benzolazo-*vic.*-*o*-xylidin. Bei dem Kuppelungsversuch, der gleichfalls mit 3 g Base ausgeführt wurde, schied sich sofort eine dunkelrote, ölige Substanz ab, die auch bei längeren Stehen nicht fest wurde. Das Produkt wurde daher ebenso aufgearbeitet, wie das eben besprochene. Die durch Ammoniak aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Aminoazoverbindung war anfangs zäh, konnte jedoch durch Behandlung mit Petroläther und Benzin in den krystallinischen Zustand übergeführt werden.

Derbe, rubinrote Prismen aus Benzin. Schmp. 96.5—97.5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.2146 g Sbst.: 34.9 ccm N (180, 746 mm).

$C_{14}H_{11}N_3$ . Ber. N 18.7. Gef. N 18.7.

Marburg. Chemisches Institut.

**211. J. Lifschitz und F. W. Jenner: Chromoisomere Salze und Chromoester aus *p*-Nitro-benzylcyanid.**

(Eingegangen am 6. September 1915.)

Während die Salzbildung der aliphatischen Nitrokörper völlig klargestellt erscheint, bedarf diejenige der aromatischen noch eingehender weiterer Untersuchung. Dies gilt insbesondere von den so interessanten Variochromie-Erscheinungen, unter denen die (beim *p*-Nitrophenyl-nitromethan beobachteten<sup>1)</sup>) die erste Stelle einnehmen.

Dieser fast farblose Körper liefert nämlich vier farbverschiedene Salzreihen, die aber in Lösung sämtlich optisch identisch sind, so daß nicht einmal ein Isomeriebeweis im gewöhnlichen Sinne möglich war.

Wollte man aber selbst auf Grund der kürzlich<sup>2)</sup> von A. Hantzsch aufgestellten Kriterien alle diese Salzreihen für Isomere ansehen, so wäre doch immer noch eine Konstitutionsbestimmung der Isomeren undurchführbar. Zur weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse schien deshalb eine Untersuchung der Salzbildung möglichst einfacher, analoger und homologer Stoffe, bei denen besser charakterisierte, auch in Lösung beständige Isomere und eventuell die entsprechenden farbigen Ester zu fassen wären, wünschenswert.

<sup>1)</sup> A. Hantzsch und A. H. Salway, B. 40, 1533 [1907]. Salway, Dissert., Leipzig 1906.

<sup>2)</sup> B. 48, 780 [1915].