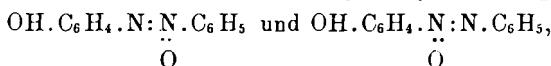


53. Oskar Baudisch: Zur Kenntnis der Oxy-azoxyverbindungen und der Nitroso-arylhydroxylamine¹).

(Eingegangen am 30. Dezember 1916.)

In der vorhergehenden Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß das *o*,*o*-Dioxy-azoxybenzol nur in einer Form aufgefunden wurde. Das entsprechende, von E. Bamberger²) aufgefondene *o*-Oxy-azoxybenzol existiert dagegen in zwei von einander verschiedenen Formen, für die E. Bamberger — allerdings mit aller Reserve — eine Raumisomerie für möglich hält. Unterdessen sind die bedeutungsvollen Arbeiten von A. Angelici³) über die Formel der Azoxykörper erschienen, welche beweisen, daß unsymmetrische Azoxyverbindungen, bei denen die R verschieden sind, in zwei chemisch verschiedenen Formen vorkommen. Es war daher naheliegend, auch die beiden isomeren Oxy-azoxyverbindungen im Sinne der Angelischen Formel, $\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{R}' \\ \text{O} \end{array}^4$ zu

deuten. Die neuen Formeln für die Oxy-azoxyverbindungen:



drücken aber noch nicht das besondere, im Folgenden beschriebene chemische Verhalten der beiden Verbindungen aus. Die eine Verbindung — die normale — ist nach E. Bamberger in verdünntem Alkali (Soda, NH₃) leicht löslich, während das bei der Iso-Verbindung nicht der Fall ist. Das Oxy-azoxybenzol wird von alkalischem Permanganat leicht oxydiert und hat tinktorielle Eigenschaften auf Seide und Wolle. Die Iso-Verbindung ist schwer oxydierbar und besitzt die erwähnten tinktorellen Eigenschaften nicht. Für die Aufstellung von passenden Formeln für die beiden Oxy-azoxyverbindungen konnten mit großem Vorteil die Beobachtungen von R. Willstätter über die Oxy-azobenzole und die Pfeifferschen⁵) Arbeiten über die Alizarinlacke herangezogen werden.

Willstätter und Benz⁶) haben gefunden, daß *o*-Azophenol nur ein Molekül Ammoniak aufnimmt und von Silberoxyd in ätherischer

¹) VIII. Mitteilung über Nitroso arylhydroxylamine.

²) B. 33, 1939 [1900].

³) Angelici-Arndt: »Sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs.«

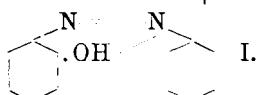
⁴) B. 29, 2412 [1896]. E. Bamberger hat hier in einer Fußnote als Erster die Formel $\begin{array}{c} \text{--} \text{N} = \text{N} \\ \text{O} \end{array}$ vorgeschlagen.

⁵) A. 398, 138 [1913].

⁶) B. 39, 3501 [1906].

Lösung nicht oxydiert wird. Die *para*-Verbindung nimmt hingegen glatt zwei Moleküle Ammoniak auf und wird von Silberoxyd zum Chinonazid oxydiert. Die *meta*-Verbindung nimmt eine Menge Ammoniak auf, die zwischen einem und zwei Molekülen liegt und ist unoxydabel.

Schreibt man die Formel des *o*-Azophenols folgendermaßen:



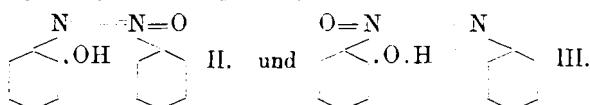
so wird das Verhalten dieser Verbindung dem Ammoniak und dem Silberoxyd gegenüber verständlich. Bei der *meta*-Verbindung ist der Einfluß der -OH-Gruppe nur noch schwach, was mit den beim *m*-Oxy-nitroso-phenylhydroxylamin beschriebenen Eigenschaften übereinstimmt. Beim *para*-Körper hört der Einfluß vollkommen auf.

Aus der Formel I ist zu ersehen, daß das Wasserstoffatom der einen Hydroxylgruppe durch die innerkomplexe Bindung in seinen Reaktionen geschwächt sein muß.

Ähnliche Verhältnisse hat P. Pfeiffer¹⁾ in seinen hervorragenden Arbeiten über die Farblacke bei den komplexen Alizarin-Zinn-

Verbindungen hervorgehoben. In dem Ring büßt der eine Hydroxyl-Wasserstoff seine Additionskraft für Metallhydroxyde ein, der unbeeinflußte Wasserstoff des *meta*-Hydroxyls ist hingegen zur Salzbildung befähigt.

Auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen sollen für die beiden Oxy-azoxyverbindungen folgende Formeln:



aufgestellt werden, für die im Folgenden noch weitere Beweise erbracht werden sollen.

Aus den Bambergerschen Versuchen²⁾ geht hervor, daß bei der Einwirkung von wäßrigem Alkali auf Nitrosobenzol die Verbindung von der Formel II in erster Linie entstehen muß, nachdem

nach Bamberger der Rest mit einem Molekül Nitroso-

benzol reagiert. Dieser experimentelle Befund steht vollkommen im

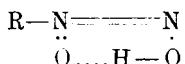
¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

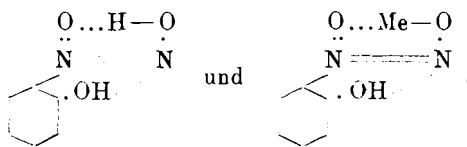
Einklang mit der Annahme der Formel II für das normale *o*-Oxy-azoxybenzol, welches nach E. Bamberger gegenüber der Iso-Verbindung in sehr großer Menge entsteht und die bereits erwähnten Eigenschaften besitzt. Diese niedrig schmelzende normale Verbindung geht unter Umständen in die Iso-Verbindung über, aber nicht umgekehrt. Auch aus den Angelischen Versuchen¹⁾ ergibt sich, daß die normale (α)-Form bedeutend leichter gebildet wird, als die β -Form, da der Rest $C_6H_5.N(O)=$ gegen substituierende Reaktive geschützt ist. Angeli hat auch in einigen Fällen die α -Form in die β -Form umgewandelt, aber nicht umgekehrt, was wiederum mit den Bambergerschen Beobachtungen übereinstimmt. Eine weitere Stütze für die neuen Formelbilder finden wir in dem Verhalten der Nitroso-arylhydroxylamine. A. Angeli hat auf Grund seiner Synthese des Nitroso-phenylhydroxylamins aus Nitrobenzol und Hydroxylamin für die Nitroso-arylhydroxylamine folgende allgemeine Formel aufgestellt: $R.N(O):N.OH$.

Diese Formel ist durch die Untersuchungen von E. Bamberger und O. Baudisch²⁾ über die Oxydation von *p*-Chlordiazobenzol stark gestützt worden.

Auf Grund meiner experimentellen Untersuchungen über die *o*-Oxy-nitroso-phenylhydroxylamine schlage ich für die Nitroso-arylhydroxylamine aus den im Folgenden angeführten Beobachtungen die folgende modifizierte Angelische Formel:



vor. Es ergibt sich jetzt zwischen den Oxy-nitroso-arylhydroxylaminen und den Oxy-azokörpern eine weitgehende Analogie. Die Formel des *o*-Oxy-nitroso-phenylhydroxylamins bzw. seiner Metallsalze muß auf Grund der experimentellen Tatsachen folgendermaßen geschrieben werden:



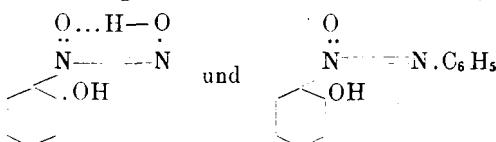
Nur dann läßt sich ohne weiteres einsehen, daß das freie *o*-Oxy-nitroso-phenylhydroxylamin von selbst, unter Ausstoßung der $H\{NO-$

¹⁾ A. Angeli: »Über die Konstitution der Azoxyverbindungen«. Saml. chem. u. chem.-techn. Vorträge. XIX. Stuttgart, F. Enke.

²⁾ B. 42, 3598 [1909].

Gruppe, in das *o*-Nitrosophenol, das *o*-Oxy-nitroso-phenylhydroxylamin-Metallsalz dagegen in *o*-Chinonoxim-Metall übergeht, während diese Reaktionen bei den *meta*- und *para*-Verbindungen ausbleiben.

Der Zusammenhang zwischen den beiden Formeln,



stützt die Annahme einer Nebenvalenzbindung und Bildung eines Sechsringes bei dem Iso-*o*-Oxyazoxybenzol und bei der Konfiguration $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \cdot \text{N} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \cdot \text{OH}$ überhaupt.

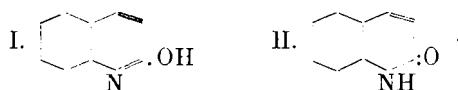
Aus der vorhergehenden Arbeit ist zu entnehmen, wie bedeutungsvoll diese innere, Komplexsalz-bildende *o*-Oxy-azogruppe für das Wesen der beizenziehenden *o*-Oxy-azofarbstoffe ist.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

**54. Adolf Kaufmann und Victor Petheou de Petherd:
Über die Nitrierung der Chinolon- und Carbostyryl-äther.**

(Eingegangen am 19. Januar 1917.)

Die Tautomerie des Chinolons ist schon vor mehr als 30 Jahren von P. Friedländer¹⁾ zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht worden. Es kommen dafür bekanntlich zwei Formeln in Betracht, nämlich: die Lactim- (Carbostyryl-) Formel I und die Lactam- (Chinolon-) Formel II:



Während Friedländer geneigt war, der ersteren den Vorzug zu geben, treten Hartley und Dobbie²⁾, gestützt auf den spektroskopischen Vergleich des Chinolons mit seinen beiden isomeren Methylderivaten, für Formel II ein. Das *N*-Methyl-chinolon zeigt nämlich in alkoholischer Lösung eine ganz ähnliche Kurve der molekularen Absorption wie das Carbostyryl Friedländers. Es besitzt also Lactam-Struktur, und wir bezeichnen es deshalb fernerhin als Chinolon.

¹⁾ B. 15, 337, 1421, 2103 [1882]; 18, 1528 [1885]. ²⁾ Soc. 75, 646.