

zu deren Kondensationsprodukt mit 2 Mol Benzaldehyd bzw. mit 2 Mol Zimtaldehyd wird ein Wechsel im Vorzeichen der optischen Drehung im Sichtbaren und damit ein Wechsel im Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten festgestellt. Der Wechsel lässt sich deuten durch eine nicht genaue Senkrechtstellung der Benzolebenen in den optisch aktiven Diphenylverbindungen. Da zwischen gleichnamigen Gruppen, insbesondere zwischen den elektrisch aufgeladenen Cl-Atomen eine elektrostatische Abstossung statt hat, ist eine Abweichung von der Senkrechtstellung in dem Sinne zu erwarten, dass gleichnamige Substituenten (Beispiel: die Cl-Atome) voneinander etwas entfernt, ungleichnamige Gruppen einander genähert werden. Die Vorzeichenänderung der optischen Drehung beim Übergang von II zu den Kondensationsprodukten mit Benzaldehyd oder Zimtaldehyd wird dadurch erklärt. Gleichzeitig damit wird die wahrscheinliche absolute Konfiguration der Verbindung II festgelegt. Die Formeln I und II stellen voraussichtlich je den im Sichtbaren rechtsdrehenden Antipoden dar.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

161. Über p-Dinitroverbindungen, ihre Molekulargrösse und ihre Kondensation mit aromatischen Aminen

(26. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte¹.)

von Paul Ruggli und Gerd Bartusch.

(24. VIII. 44.)

Die synthetische Verwendbarkeit, welche das p-Dinitrosobenzol (I) in früheren Arbeiten unseres Laboratoriums namentlich bei Umsetzungen mit aromatischen Aminen zeigte²), hat uns veranlasst, eine genauere Studie über die Eigenschaften aromatischer Kerne mit zwei paraständigen Nitrosogruppen in Angriff zu nehmen und ihre synthetische Verwendbarkeit zu prüfen.

Das gelbe p-Dinitrosobenzol (I), mit dem wir viel gearbeitet haben, ist in der Literatur als hochpolymerer, nicht schmelzbarer und fast unlöslicher Körper beschrieben³), der seinen Namen „wahrscheinlich mit Unrecht“ führt⁴). Auch wir haben früher mehr oder weniger graugelbe Präparate in Händen gehabt, die etwa dieser Beschreibung entsprachen. Immerhin waren sie in kochendem Nitrobenzol oder

¹) Letzte Mitteilung Helv. **26**, 1190 (1943).

²) P. Ruggli und Ch. Petitjean, Helv. **21**, 711 (1938).

³) D. Bigiavi und F. Franceschi, G. **57**, 362 (1927).

⁴) W. Schlenk, Ausführliches Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Bd., S. 88 (Wien 1939).

Xylol teilweise löslich, ohne beim Umlösen wesentlich besser zu werden. Die Reinigung gelang durch Destillation mit Wasserdampf, wobei maximal etwa 25 % übergehen, oder durch die ergiebigere, wenn auch mühsame Sublimation im Vakuum, die wegen der Verpuffungsgefahr vorsichtig ausgeführt werden muss.

Wir haben nun festgestellt, dass man bei sorgfältigem und etwas verschwenderischem Arbeiten ohne weiteres zu einem sehr reinen „Rohprodukt“ von p-Dinitrosobenzol (I) kommt, das z. B. bei der beidseitigen Umsetzung mit aromatischen Aminen sehr gute Ausbeuten ergibt, die denjenigen bei der Umsetzung eines sublimierten oder mit Dampf destillierten Präparates nahezu gleichkommen.

Auch ein frisches Präparat wird — schon wegen seiner gelben Farbe — sicher assoziiert, aber kaum hochpolymer sein. Es löst sich in der 50-fachen Menge kochenden Xylols zu 96 %, was auf kleine Anteile höherer Polymerisate hinweist, wird aber besser bei mässiger Temperatur (100–110°) daraus umkrystallisiert. In letzterem Falle erhält man aus der gelbgrünen Lösung deutliche gelbe Nadelchen. War das Produkt vorher sublimiert, so ist es in Xylol vollkommen löslich und umkrystallisierbar. Ein sublimiertes Präparat zeigt auch den reproduzierbaren Smp. 178–180° (unter Zers.), der nur durch Eintauchen in vorgeheizte Bäder bestimmbar ist.

Da die Substanz im Gaszustand am ehesten monomolekular sein musste, wurde die Sublimation im Vakuum eingehend untersucht. Neben gelbem Sublimat konnten wir hier zum ersten Male eine grüne krystallisierte Form des p-Dinitroso-benzols (I) beobachten. Unterbricht man den Versuch vorsichtig in diesem Stadium, so kann man in einer Ausbeute bis zu 25 % grüne Kryställchen von etwa 2 mm Grösse mit der Pinzette ablösen. Sie sind meist recht fest mit dem gelben Anteil verwachsen und gehen nach einigen Minuten, noch rascher in Berührung mit Lösungsmitteln oder beim Erwärmen, wieder in die gelbe Form über. In diesen grünen Krystallen liegt wahrscheinlich die monomolekulare Form des p-Dinitrosobenzols vor. Beim Öffnen der warmen Apparatur zwecks rascher Isolierung trat gelegentlich eine harmlose Verpuffung ein, die wahrscheinlich auf den Dampf der monomolekularen Form zurückzuführen ist, da der Zersetzungspunkt der gelben Form über der Badtemperatur liegt.

Eine Resublimation des Sublimates führt unter Hinterlassung eines sehr kleinen Rückstandes (3 %) wieder zu einer Mischung der gelben mikrokrystallinen Form und der grünen Krystalle, ohne letztere weiter anzureichern. Der Verlauf ist meist so, dass zuerst ein gelbes Sublimat entsteht, auf dem dann grüne Krystalle anwachsen, worauf zum Schluss — wenn man nicht rechtzeitig unterbricht — noch ein bräunliches Sublimat erscheint, das beim Erkalten gelb wird. In der gelben Form dürfte ein niederes Polymeres von wahrscheinlich nicht

einheitlicher Molekulargrösse vorliegen, doch genügt die Löslichkeit nicht zu deren kryoskopischer Bestimmung; ebullioskopische Methoden in hochsiedenden Lösungsmitteln kommen wegen Zersetzlichkeit nicht in Frage.

Da die Brauchbarkeit für Kondensationen sowie die Fähigkeit zur Sublimation und Dampfdestillation mit dem Alter des Präparates nachlassen, dürfte auch im festen Präparat ein langsames Kettenwachstum im Sinne der Formeln $I \rightarrow II$ eintreten¹⁾. Auch bei Mononitrosoverbindungen ist die frisch erstarrte Schmelze ja oft noch blaugrün und wird erst allmählich farblos.

Anschliessend haben wir nach weiteren p-Dinitrosokörpern gesucht, die günstigere Eigenschaften bezüglich Löslichkeit, Flüchtigkeit und Neigung zu monomolekularem Zustand haben könnten. Von den etwa sieben bekannten p-Dinitrosokörpern²⁾ schienen uns zwei zur näheren Untersuchung geeignet, nämlich das 2,5-Dinitrosotoluol (III) von *R. Nietzki* und *A. L. Guiterman*³⁾ und das p-Dinitrosocymol (XVI) von *F. Kehrman* und *J. Messinger*⁴⁾.

Das 2,5-Dinitroso-toluol (III) ist ein hellgelber Körper von chinonartigem Geruch, leicht flüchtig mit Wasserdampf. Die frühere Angabe, dass es mangels Löslichkeit (ausser in Eisessig) nicht umkrystallisierbar sei, können wir dahin berichtigen, dass es bei 100° bis 110° in Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Eisessig und Pyridin mit smaragdgrüner Farbe gut löslich ist und – am besten aus Pyridin – goldgelbe Krystalle von 3 mm Länge bildet, die wie das Rohprodukt bei 131° schmelzen und bei etwa 144° verpuffen.

Am Dinitroso-toluol (III) haben wir die Abhängigkeit der Flüchtigkeit vom Alter untersucht. Bei einem frisch bereiteten Produkt gingen in zweistündiger Destillation mit Wasserdampf 30 % über, während ein fünf Tage altes Präparat in gleicher Zeit 22 % lieferte. Nach zwei bzw. vier Monaten gingen nur noch 6 bzw. 2 % über. Der Wasserdampf ist hellgrün gefärbt, das gewonnene Präparat

¹⁾ Vgl. dazu die Ausführung von *K. A. Jensen* und *A. Berg* über die Struktur der dimeren Mono-nitrosokörper, *A.* **548**, 110 (1941). In Formel II und in den Formeln der weiter folgenden Azoxykörper gebrauchen wir die übliche Schreibweise. In Wirklichkeit liegt natürlich eine semipolare Bindung von Stickstoff an Sauerstoff im Sinne der Schreibweise $N \rightarrow O$ vor.

²⁾ Ausser den im folgenden beschriebenen seien noch erwähnt: 2,5-Dinitroso-anisol, *Th. T. Best*, *A.* **255**, 187 (1889); 2,5-Dinitroso-1,4-dimethyl-benzol, *L. Pflug*, *A.* **255**, 176 (1889); 1,4-Dinitroso-naphtalin, *R. Nietzki* und *A. L. Guiterman*, *B.* **21**, 434 (1888). Das 1,2,3,4-Tetra-nitroso-benzol von *R. Nietzki* und *W. Geese*, *B.* **32**, 506 (1899) dürfte nach heutigen Anschauungen die Struktur eines Benzo-di-furoxans haben. Von einer Dinitroso-2,4-dimethyl-benzoesäure, *A. Claus*, *J. pr. [2]* **41**, 490 (1890), ist die Struktur noch unbestimmt.

³⁾ *B.* **21**, 431 (1888); *P. Mehne*, *B.* **21**, 734 (1888).

⁴⁾ *B.* **23**, 3560 (1890).

hellgelb, Smp. 137°. Durch längere Destillation lässt sich natürlich die Ausbeute verbessern, doch nimmt die Menge der übergehenden Substanz rasch ab. Der Grund ist darin zu suchen, dass der noch nicht destillierte Teil bei 100° begreiflicherweise einer rascheren Polymerisation unterworfen ist als bei Zimmertemperatur. Wir konnten die Sublimation im Vakuum bei kleinen Ansätzen (0,5–1 g) in 1½ Stunden bei einer Badtemperatur von 110–120° mit 70 % Ausbeute durchführen. Das braune Sublimat gibt beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver. Bei dieser Sublimation verhielt sich ein zwei Monate altes Präparat ebenso wie ein frisches, so dass die Sublimation zur Aufarbeitung älterer Produkte empfehlenswert ist. Wird die Sublimation bei demselben Produkt mehrfach wiederholt, so ist der Verlust etwa 30 % (dunkler Rückstand) konstant.

Für Umsetzungen sind frische Rohprodukte zu empfehlen. Der Grund liegt wohl darin, dass sie keinerlei Erwärmung durchgemacht haben. Wir haben, ähnlich wie früher das Dinitrosobenzol, auch das Dinitroso-toluol (III) mit überschüssigem Anilin in Alkohol-Eisessig umgesetzt. Es entsteht das orangerote 2''-Methyl-azo-azoxy-benzol (IV).

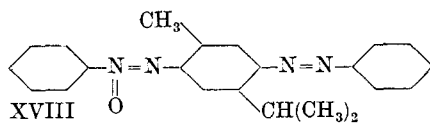
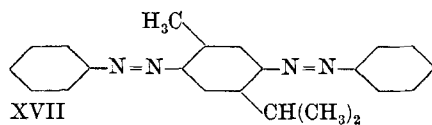
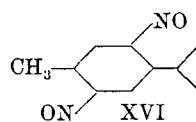
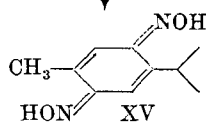
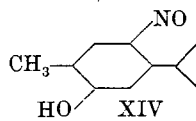
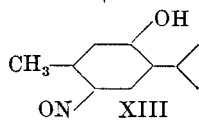
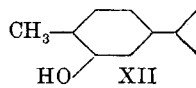
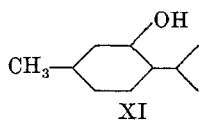
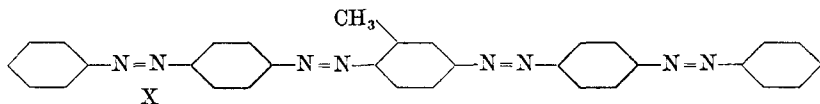
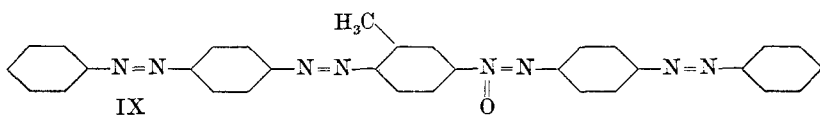
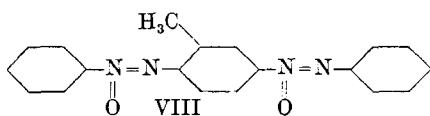
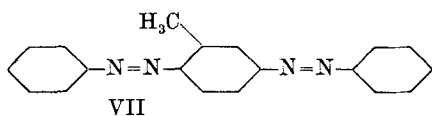
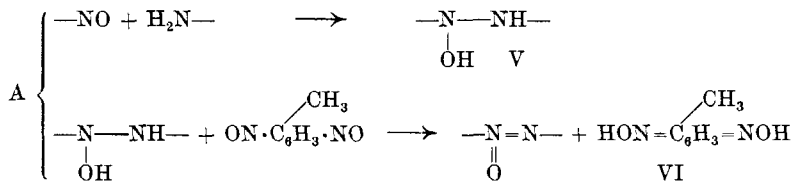
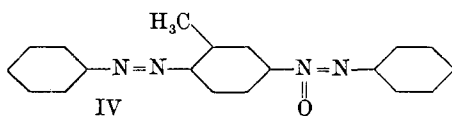
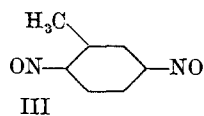
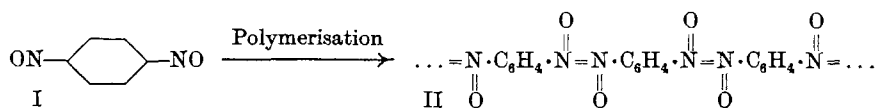
Der Reaktionsverlauf ist also auch hier derart, dass einseitig eine Wasserabspaltung zur Azoverbindung stattfindet, während anderseits im Sinne der Reaktionsfolge A (siehe unten bei den Formeln) eine primäre Aldolkondensation zu einem „Azo-hydrat“ bzw. N-Oxyhydrazokörper (V) stattfindet, der durch einen weiteren Anteil des Dinitrosokörpers zum Azoxykörper dehydriert wird. Demnach findet man als Nebenprodukt das durch Hydrierung des Dinitroso-toluols entstandene Toluchinon-dioxim (VI).

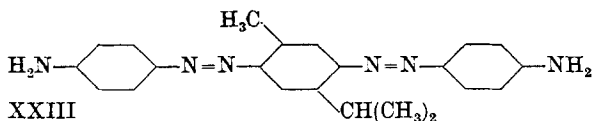
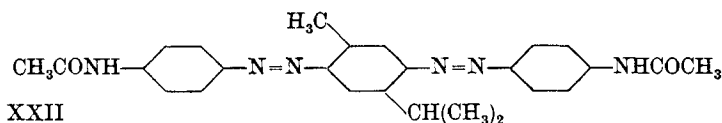
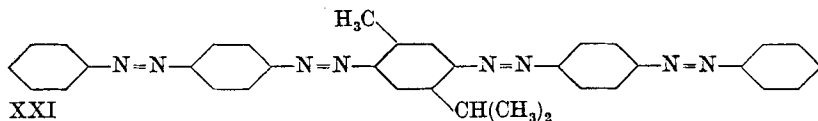
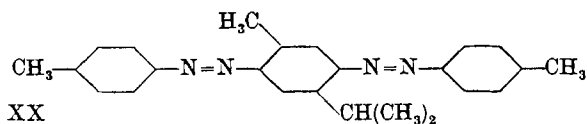
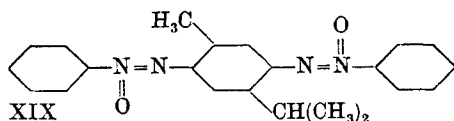
Im übrigen wäre beim Azo-azoxykörper IV noch eine Isomerie hinsichtlich der Stellung der Methylgruppe möglich. Wir werden aber später beim Dinitroso-cymol sehen, dass o-Substituenten „azoxyfeindlich“ sind. Daher halten wir in Formel IV die Stellung der Methylgruppe auf der Azo-Seite für gut begründet.

Durch vorsichtige Hydrierung lässt sich das Sauerstoffatom eliminieren; das entstehende 2''-Methyl-p-disazobenzol (VII) bildet rote Nadeln. Andererseits lässt sich aus dem Azo-azoxykörper (IV) mit Perhydrol in Eisessig auch der rein gelbe Dis-azoxykörper (VIII) darstellen.

Die Kondensation von Dinitroso-toluol mit p-Amino-azobenzol in Eisessig ergab rotbraunes 2'''-Methyl-p-trisazo-(3)-azoxy-benzol¹⁾ (IX), das durch milde katalytische Reduktion in rotes 2'''-Methyl-tetrakis-azobenzol (X) übergeht.

¹⁾ Bei diesem Bezifferungsschema bedeutet 2 die o-Stellung der Methylgruppe, und zwar mit dem Zeichen ''' im 3. Kern, während (3) angibt, dass die dritte Doppel-Stickstoffgruppe eine Azoxygruppe ist.





Noch einladender als das Dinitroso-toluol erscheint das Dinitroso-cymol (XVI), das bereits grünstichig gelb ist und, wie wir bestätigen können, „nach Jod oder Thymochinon riecht“. Die Anwesenheit von Alkylgruppen in o-Stellung zu einer oder noch besser zu beiden Nitrosogruppen scheint also die Neigung zum Übergang in den monomolekularen Zustand wesentlich zu erhöhen. Über die Darstellung dieses Dinitrosokörpers, die ausgehend von Thymol (XI) oder besser von Carvacrol (XII) durchgeführt werden kann, sind im experimentellen Teil nähere Angaben gemacht. Die beiden Wege sind in den Formeln XI—XVI wiedergegeben.

Das Dinitroso-cymol (XVI), dessen Lösungen als ziemlich zersetzlich beschrieben sind, konnte aus kaltem Äther als feinkrystallines grünstichig gelbes Pulver erhalten werden. Zur Destillation mit Wasserdampf ist es wegen seiner Zersetzlichkeit wenig geeignet. Auch die Sublimation im Vakuum kann wegen der leicht eintretenden Verpuffung nur in kleinen Ansätzen erfolgen, doch konnte auch hier eine grüne Form isoliert werden. Am Kühlerrohr bilden sich grüne Tröpfchen, die schliesslich zu einer grünen, hängenden Traube erstarren. Die isolierten grünen Krystalle gehen bei 65–70° in die reingelbe Form über und schmelzen dann bei 120°.

Wegen der verhältnismässig guten Löslichkeit in Benzol konnte bei einem frisch dargestellten (gelblichen) Produkt nach Umlösen aus gekühltem Äther eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol durchgeführt werden. Die Gefrierpunktserniedrigung der grünen

Lösung ergab das einfache Molekulargewicht, wodurch zum erstenmal eine monomolekulare Dinitrosoverbindung als solche nachgewiesen ist.

Die Kondensation des Dinitroso-cymols (XVI) mit Anilin ergab karminrote Nadeln von 2''-Methyl-5''-isopropyl-p-disazo-benzol (XVII). Daraus geht hervor, dass die beiden o-Substituenten die früher (beim Dinitroso-benzol und -toluol) beobachtete Azoxykondensation (Formelreihe A) verhindern. Immerhin kann mit Perhydrol in Eisessig zunächst eine einseitige Sauerstoffaufnahme zum orangeroten Azoxy-azokörper (XVIII) und weiterhin zum besonders gut krystallisierenden gelben Dis-azoxykörper (XIX) bewirkt werden.

Die Kondensation des Dinitroso-cymols (XVI) mit p-Toluidin ergab die tiefrote Substanz XX, die Kondensation mit p-Amino-azobenzol den violettroten Tetrakis-azokörper (XXI).

Letzterer konnte auch auf einem andern Wege dargestellt werden. Durch Kondensation von Dinitroso-cymol (XVI) mit p-Amino-acetanilid wurde das rotbraune 4,4'''-Diacetamino-2''-methyl-5''-isopropyl-p-disazobenzol (XXII) gewonnen. Nach dessen Verseifung wurde das karminrote freie Diamin (XXIII) wieder mit 2 Mol Nitrosobenzol zum Tetrakis-azokörper XXI kondensiert.

Erwähnt sei noch die Lösungsfarbe der beschriebenen Azo- und Azoxykörper in konz. Schwefelsäure (1-proz. Lösung).

Toluol- derivate	Zahl der Gruppen		Farbe in H ₂ SO ₄	Cymol- derivate	Zahl der Gruppen		Farbe in H ₂ SO ₄
	Azo-	Azoxy-			Azo-	Azoxy-	
VIII	—	2	gelb	XIX	—	2	gelb
IV	1	1	orangerot	XVIII	1	1	orangerot
VII	2	—	blutrot	XVII	2	—	blutrot
IX	3	1	violett	XXI	4	—	rein blau
X	4	—	rein blau	XX	2	—	rein violett
				XXII	2	—	rotviolett
				XXIII	2	—	rot

Experimenteller Teil.

p-Dinitroso-benzol¹⁾ (I).

Die Nitrosierung des Phenols nach *J. L. Bridge*²⁾ muss unter guter Kühlung erfolgen. Die Lösung von 20 g Phenol, 9 g Ätznatron und 18 g Natriumnitrit in 400 cm³ Wasser wird in Kältemischung mit 100 g zerkleinertem Eis versetzt, worauf man innert 5 Minuten die gekühlte Mischung von 50 g konz. Schwefelsäure und 100 cm³ Wasser

¹⁾ Lit.: *R. Nietzki* und *F. Kehrman*, B. **20**, 615 (1887); *M. O. Forster* und *M. F. Barker*, Soc. **103**, 1922 (1913); *E. Beckmann* und *O. Liesche*, B. **56**, 15 (1923); *D. Bigiavi* und *F. Franceschi*, G. **57**, 362 (1927); *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*, Helv. **21**, 711 (1938); *D. Radulescu*, *L. Novac*, *J. Petreanu* und *S. Popa*, C. **1940**, I. 1820.

²⁾ A. **277**, 85 (1893).

zugibt, wobei die Temperatur -5° betragen soll. Man rührt noch 2 Stunden bei 0° , wobei der anfangs bräunliche Niederschlag hell bzw. schwach rosa wird. Er wird nach Auswaschen mit 150 cm^3 Eiswasser und Absaugen ohne Trocknung sofort weiter verarbeitet.

Die Umsetzung des Nitrosophenols mit Hydroxylamin-hydrochlorid erfolgt nach *R. Nietzki* und *A. L. Guiterman*¹⁾, doch genügt die Anwendung von $1,5\text{ Mol}$ Hydroxylaminsalz. Die hellgelben Krystalle von Chinondioxim können nach einigen Tagen abgesaugt werden, doch ist die Abscheidung erst nach 14 Tagen beendet. Wesentlich ist die sorgfältige Entfernung von unverändertem Nitrosophenol, indem man das Produkt (erhalten aus 20 g Phenol) mit 150 cm^3 n. Ammoniak aufschlämmt, und anschliessend mit 100 cm^3 Wasser auf dem Filter nachwäscht, auch wenn die Ausbeute darunter etwas leidet; erhalten 12 g .

Die Dehydrierung zu Dinitroso-benzol²⁾ wird auch zweckmässig unter Kühlung vorgenommen, da sonst kleine Mengen p-Dinitrobenzol entstehen. Die filtrierte braune Lösung von 12 g Dioxim in 120 cm^3 n. Natronlauge wird bei 0° unter Rühren portionsweise mit einer gleichfalls gekühlten Lösung von 57 g Trikaliumhexacyanoferrat(III) in 150 cm^3 Wasser versetzt. Der abgesaugte gelbe Niederschlag wird unter Aufschlämmen gut mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man $11,5\text{ g}$ hellgelbes p-Dinitroso-benzol, was einer Ausbeute von 40% bezogen auf Phenol entspricht. Der Zersetzungspunkt liegt bei sehr raschem Erhitzen bei etwa 170° , bei langsamem Erhitzen bräunt es sich nur und kann ohne stärkere Zersetzung auf 330° erhitzt werden. Ein sublimiertes Präparat schmilzt beim Eintauchen in ein auf 175° vorgewärmtes Bad unter Zersetzung bei $178\text{--}180^{\circ}$. Ein aus Xylol bei 110° umgelöstes Produkt schmilzt beim Eintauchen in Heizbäder bei etwa $200\text{--}203^{\circ}$. Die Verschiedenheit dieser beiden (reproduzierbaren) Zersetzungspunkte dürfte nicht auf verschiedener Reinheit, sondern auf verschiedenem Polymerisationsgrad beruhen.

Das Dinitroso-benzol löst sich in ansteigender Reihe in Toluol, Äthylbenzol, Xylol, Nitrobenzol und Pyridin mit grüner Farbe. Es löst sich z. B. in der 30-fachen Menge Nitrobenzol von 120° unter Hinterlassung von etwa 6% dunkelbraunem Rückstand. Durch rasches Umlösen aus Xylol von $100\text{--}110^{\circ}$ erhält man es in kleinen gelben Nadeln. Weitere Einzelheiten, auch über die Sublimation im Vakuum zwecks Gewinnung der grünen Krystalle, finden sich in der Diss. *G. Bartusch*, Basel 1944.

2, 5-Dinitroso-toluol (III).

Je 20 g m-Kresol werden nach *J. R. Bridge* und *A. Morgan*³⁾ in Nitroso-m-kresol bzw. Toluchinon-monoxim übergeführt. Die Ausbeute beträgt $15,4\text{ g}$ oder 60% der Theorie, Schmelzpunkt unter Zersetzung $155\text{--}156^{\circ}$. Das graugelbe Produkt ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

*H. A. J. Schoutissen*⁴⁾ hat das Produkt durch Nitrosierung mit Nitrosylschwefelsäure in Eisessig dargestellt und identisch befunden. Allerdings ist die Nitritmenge mit $0,55\text{ Mol}$ wohl zu klein angegeben. Bei Verwendung von $1,1\text{ Mol}$ Nitrit entsteht das Produkt (Zersp. 155°) mit 77% Ausbeute zunächst in orangeroter Form. Aus siedendem Benzol unter Zusatz von wenig Tierkohle krystallisieren schwachgelbliche Nadeln vom Smp. 161° (Zers.).

Die Umsetzung des nach *Bridge* und *Morgan* dargestellten Produkts mit Hydroxylamin-hydrochlorid nach *R. Nietzki* und *A. L. Guiterman* gab ein hellbraunes Rohprodukt, das nach Umlösen aus Alkohol in Gegenwart von Tierkohle mit 76% Ausbeute gelbliche Nadeln vom Smp. 220° (Zers.) lieferte. 15 g dieses Toluchinon-dioxims (VI) wurden bei Zimmertemperatur in 100 cm^3 2-n. Natronlauge gelöst und bei 0° portionsweise mit 72 g Trikaliumhexacyanoferrat(III) in 150 cm^3 Wasser versetzt. Nach Absaugen und Waschen

¹⁾ B. 21, 429 (1888).

²⁾ *R. Nietzki* und *F. Kehrmann*, B. 20, 615 (1887).

³⁾ Am. 20, 766 (1898); *Beilstein* 7, 648.

⁴⁾ R. 40, 758 (1921).

wurde das hellgelbe Produkt im Exsikkator getrocknet; Ausbeute 13,4 g oder 90% der Theorie vom Smp. 131°.

Abweichend von früheren Literaturangaben sind 0,5 g Dinitroso-toluol in 7 cm³ kochendem Toluol mit grüner Farbe löslich; es krystallisieren 0,3 g goldgelbe Nadelchen vom Smp. 131° aus. Ähnlich lässt sich die Substanz aus der 10-fachen Menge Xylol von 100—110° oder aus der 16-fachen Menge Pyridin von 110° umkrystallisieren; letzteres ergibt Rosetten von 4 mm langen lanzettförmigen Krystallen. Da die anfänglich grüne Pyridinlösung rasch bräunlich wird, bevorzugen wir Toluol, Xylol oder Eisessig; aus letzterem erhält man ein hellgelbes Produkt mit grünlichem Schimmer, Smp. 133°. Das Umkrystallisieren muss rasch erfolgen, da sich bei 10 Minuten langem Kochen dunkelbraune Flocken ausscheiden.

Die Abhängigkeit der Destillierbarkeit mit Wasserdampf vom Alter wurde schon im theoretischen Teil beschrieben; der Dampfstrom wurde so reguliert, dass in zwei Stunden 1 Liter Wasser kondensiert wurde. Bei den gewonnenen Präparaten wurden Schmelzpunkte zwischen 137° und 132° beobachtet. Bei jeder Dampfdestillation blieb ein dunkelbraunes Pulver zurück, das nicht mehr löslich und nicht kondensierbar war. Eine Wiederholung der Destillation verbesserte die Ausbeute nicht; dies ist, ebenso wie die Verschiedenheit der Schmelzpunkte, auf die raschere Polymerisation bei 100° zurückzuführen. Ein im Vakuum sublimiertes Produkt schmolz bei 130°.

2''-Methyl-azo-azoxy-benzol (IV).

Die Kondensationen verlaufen meist am besten in Eisessig enthaltendem Alkohol und werden mit frisch bereiteten Rohprodukten angesetzt, die keine Erwärmung durchgemacht haben. 1 g Dinitroso-toluol (III) wird mit 10 cm³ Alkohol, 3 cm³ reinem Anilin und 2 cm³ Eisessig eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt über Nacht im Eisschrank stehen und erhält 0,95 g rote Nadelchen, die bereits recht rein sind; Ausbeute 90% der Theorie. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 103°.

3,618 mg Subst. gaben 9,604 mg CO₂ und 1,755 mg H₂O

2,222 mg Subst. gaben 0,346 cm³ N₂ (16°, 733 mm)

C₁₉H₁₆ON₄ Ber. C 72,11 H 5,10 N 17,72%

Gef. „ 72,40 „ 5,40 „ 17,74%

Das Filtrat der Reaktionslösung wurde auf 3 cm³ eingengt. Der dunkelbraune Körper ergab nach Waschen mit Chloroform 0,37 g Toluchinon-dioxim (VI) entsprechend 75% der nach Reaktionsfolge A erwarteten Menge. Nach Umlösen aus Alkohol erfolgte die Identifizierung durch den Zersetzungspunkt und die Dehydrierung zu Dinitroso-toluol.

2''-Methyl-p-disazobenzol (VII).

0,5 g Azo-azoxy-Körper (IV) werden in 20 cm³ Essigester bei Zimmertemperatur mit Raney-Nickel hydriert. Die Eliminierung des Sauerstoffatoms erforderte nur etwa 7 Minuten, wobei wir etwas mehr als die berechnete Wasserstoffmenge, nämlich 42 cm³ statt 35,5 cm³ Wasserstoff (umgerechnet auf 0° und 760 mm), berechnet für 1 Mol Wasserstoff, verwandten. Eine geringe Überreduktion schadet nämlich nicht, da sich evtl. gebildete Hydrazogruppen bei der Aufarbeitung wieder oxydieren. Aus dem Filtrat krystallisieren nach Einengen bis auf 8 cm³ 0,43 g rote Nadelchen des Disazo-Körpers; Ausbeute 90% der Theorie. Nach Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle liegt der Schmelzpunkt bei 109°. Die Farbvertiefung beim Übergang des Azo-azoxy-Körpers (IV) in den Disazo-Körper (VII) wurde auch im Kolorimeter bestätigt.

4,185 mg Subst. gaben 11,619 mg CO₂ und 2,027 mg H₂O

2,036 mg Subst. gaben 0,335 cm³ N₂ (16,5°, 737 mm)

C₁₉H₁₆N₄ Ber. C 75,96 H 5,37 N 18,67%

Gef. „ 75,72 „ 5,41 „ 18,81%

Die beschriebene Reduktion kann auch auf rein chemischem Wege durchgeführt werden, indem man 0,3 g Azo-azoxy-Körper in 2 cm³ Pyridin löst und nach Zusatz von

0,6 g Zinkstaub und 6 Tropfen Eisessig 2 Minuten auf dem Mikrobrenner kocht. Nach Eingiessen der abgesaugten Lösung in 3 cm³ 2-n. Salzsäure wird kurz erwärmt und nach Erkalten abgesaugt. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man 0,19 g Disazo-Körper; Smp. 109°, Ausbeute 67% der Theorie. Weitere Versuche mit Zinkstaub und alkoholisch-wässriger Natronlauge verliefen weniger günstig wegen der Neigung zur totalen reduktiven Aufspaltung.

2''-Methyl-p-disazoxy-benzol (VIII).

Die heisse Lösung von 0,2 g Azo-azoxy-Körper (IV) in 25 cm³ Eisessig wird mit 10 cm³ 30-proz. Perhydrol versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die rote Farbe in reines Gelb übergeht. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank lassen sich 0,17 g und durch Einengen des Filtrats weitere 0,03 g reingelbe Nadelchen gewinnen; Ausbeute 95% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 100°.

3,578 mg Subst. gaben 9,022 mg CO₂ und 1,647 mg H₂O

2,606 mg Subst. gaben 0,390 cm³ N₂ (15,5°, 733 mm)

C₁₁H₁₆O₂N₄ Ber. C 68,64 H 4,85 N 16,87%

Gef. „ 68,77 „ 5,15 „ 17,08%

2'''-Methyl-p-trisazo-(3)-azoxy-benzol (IX).

1 g frisch dargestelltes Dinitroso-toluol und 2,7 g p-Amino-azobenzol werden mit 20 cm³ Eisessig 15 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt. Der beim Erkalten abgeschiedene dunkelbraune Körper wird abgesaugt und durch Auskochen mit 175 cm³ Alkohol gereinigt. Das ungelöste braune Pulver (1,2 g) ergibt nach mehrmaligem Umlösen aus Toluol 0,8 g oder 46% rotbraune kleine Kryställchen vom Smp. 193°.

4,070 mg Subst. gaben 10,588 mg CO₂ und 1,800 mg H₂O

1,843 mg Subst. gaben 0,354 cm³ N₂ (17°, 730 mm)

C₃₁H₂₄ON₈ Ber. C 70,96 H 4,61 N 21,37%

Gef. „ 70,95 „ 4,94 „ 21,71%

Aus dem Filtrat konnte wiederum Toluchinon-dioxim (VI) sowie unverändertes Amino-azobenzol isoliert werden.

2'''-Methyl-tetrakis-azobenzol (X).

0,15 g 2'''-Methyl-p-trisazo-(3)-azoxy-benzol (IX) wurden in 25 cm³ Pyridin gelöst und bei Zimmertemperatur hydriert. In 8 Minuten wurden 8,7 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen und die Hydrierung sofort unterbrochen, da zur Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen nur 6,5 cm³ berechnet waren. Die dunkelrote Lösung wurde vom Katalysator befreit, auf ca. 10 cm³ eingengt und in 15 cm³ 2-n. Salzsäure gegossen. Es fiel ein roter Niederschlag aus, der abfiltriert und mehrmals aus Toluol oder Xylol umkrystallisiert wurde. Es wurden 0,1 g roter feinkrystalliner Tetrakis-azokörper (X) vom Smp. 209—210° erhalten. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie.

3,505 mg Subst. gaben 9,446 mg CO₂ und 1,542 mg H₂O

1,841 mg Subst. gaben 0,354 cm³ N₂ (14°, 741 mm)

C₃₁H₂₄N₈ Ber. C 73,20 H 4,76 N 22,05%

Gef. „ 73,50 „ 4,92 „ 22,30%

p-Dinitroso-cymol (XVI).

a) Aus Thymol (XI). Ansätze von 50 g Thymol wurden nach E. Kremers, R. M. Hixon und N. Wakeman¹⁾ in gekühlter alkoholisch-wässriger Salzsäure mit festem Natriumnitrit in 4-Nitroso-thymol (XIII) bzw. Thymochinon-monoxim-(1) übergeführt; Ausbeute 58 g oder 98%. Das bei 153—155° schmelzende Rohprodukt war zur Verarbeitung genügend rein.

¹⁾ Org. Synth. Sammelband 1, 498 (1932).

Bei der Überführung in Thymochinon-dioxim nach *F. Kehrmann* und *J. Messinger*¹⁾ erhielten wir wie *R. M. Hixon*²⁾ nur 6—10% Ausbeute. Eine Verbesserung bis auf 29% konnten wir unter folgenden Bedingungen erreichen: 10 g 4-Nitroso-thymol werden in 10 cm³ kochendem Alkohol gelöst, mit 7,7 g festem Hydroxylamin-hydrochlorid (2 Mol) versetzt und 4 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die freiwerdende Salzsäure wird dabei mit insgesamt 13,5 g Natriumcarbonat-dekahydrat in 20 cm³ lauwarmem Wasser (85% der für 2 Mol Hydroxylaminsalz berechneten Menge) innerhalb 3 Stunden stufenweise abgestumpft, indem man zu Anfang alle 10 Min., später in Zwischenräumen von 20—30 Minuten je 2 cm³ zusetzt. Nach Erkalten wird das Produkt abgesaugt, zweimal mit je 50 cm³ kaltem Alkohol aufgeschlämmt, abfiltriert und unter Nachspülen mit Alkohol abgesaugt. Man erhält ein gelblichweisses krystallines Produkt, das sich bei etwa 210° zu bräunen beginnt und bei 234° unter Zersetzung schmilzt; Ausbeute 3,15 g Thymochinon-dioxim (XV). Weitere Versuche, bei denen länger erhitzt oder nachträglich noch mehr Hydroxylaminsalz zugesetzt wurde, verringerten die Ausbeute. Die Dehydrierung zu XVI ist weiter unten beschrieben.

b) Aus Carvacrol (XII). Diese Methode ist ergiebiger, aber teurer. Wir haben Ansätze von je 50 g käuflichem Carvon z. T. nach *A. Klages*³⁾ durch achtstündiges Kochen mit der gleichen Menge Ameisensäure ($d = 1,2$), z. T. nach der ältern Vorschrift von *E. Kreysler*⁴⁾ durch vorsichtiges Erwärmen mit etwas Phosphoroxychlorid in Carvacrol übergeführt.

Die Nitrosierung zu Nitroso-carvacrol (XIV) erfolgte nach der folgenden Vorschrift: 20 g Carvacrol werden in 100 cm³ Alkohol gelöst und mit 100 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Die Mischung wird mit Eis-Kochsalz auf 0° gekühlt, worauf man 14,4 g festes Natriumnitrit (1 Mol) in Portionen von je 0,5 g hinzugibt und nach jeder Zugabe kräftig rührt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein hellgrüner Brei aus. Nachdem die Reaktion beendet ist, giesst man in einen Liter Wasser und rührt gut durch. Der nunmehr hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert und gut mit kaltem Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure wurden 18,5 g oder 78% der Theorie an Rohprodukt vom Smp. 143° erhalten. Ein umkrystallisiertes Reinprodukt schmilzt nach *A. Klages* bei 153°.

Das rohe Nitroso-carvacrol wird sofort nach der von *F. Kehrmann* und *J. Messinger* beschriebenen Methode mit 80% Ausbeute in Thymochinon-dioxim vom Smp. 234° (Zers.) übergeführt. *R. M. Hixon* erhielt 60—70%.

Zur Dehydrierung⁵⁾ wurde eine filtrierte Lösung von 10 g Thymochinon-dioxim (XV) in 60 cm³ 2-n. Natronlauge auf 0° gekühlt und mit einer gleichfalls gekühlten Lösung von 37,5 g Trikaliumhexacyanoferrat(III) (2,2 Mol) in 100 cm³ Wasser portionsweise versetzt. Der abfiltrierte grüngelbe Niederschlag wurde mit 200 cm³ Wasser verrieben, abgesaugt und gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator erhielt man 7,2 g oder 72% der Theorie an p-Dinitroso-cymol (XVI).

Der Schmelzpunkt lag bei den rohen Präparaten bei 121° (Zers.). Rasch erhitzt schmilzt die Substanz bei 72° zu einer grünen Flüssigkeit (übereinstimmend mit *K.* und *M.*), wird dann wieder fest und zersetzt sich bei 121°.

0,5 g lösen sich in 6 cm³ kochendem Benzol; aus der anfangs grünen, dann bräunlichen Lösung scheiden sich nach einigen Tagen weisse Nadelchen vom Smp. 130° (analog *K.* und *M.*) aus. Durch Umlösen von 0,2 g aus 10 cm³ siedendem Aceton (Lösung grün, dann bräunlich) konnten wir den Zersetzungspunkt auf 140° treiben; eine Wiederholung aus siedendem Eisessig senkte ihn wieder auf 130°. Geeigneter ist die Verwendung kalter Lösungsmittel. 0,3 g lösen sich in 10 cm³ Benzol von Zimmertemperatur. Nach einigen Tagen kann man 0,27 g eines dichten, weissen, krystallinen Niederschlags vom Smp. 130° absaugen, während die grüne Lösung allmählich gelb wird. Am sichersten ist jedoch die Reinigung mit kaltem Äther.

¹⁾ B. **23**, 3557 (1890).

³⁾ B. **32**, 1517 (1899).

²⁾ Am. Soc. **45**, 2339 (1923).

⁴⁾ B. **18**, 1704 (1885).

⁵⁾ Vgl. *F. Kehrmann* und *J. Messinger*, B. **23**, 3558 (1890).

Hierzu werden 1 g Rohprodukt mit 30 cm³ Äther von Zimmertemperatur digeriert, von etwa 0,2 g ungelöster Substanz abfiltriert und auf die Hälfte eingedunstet, indem man einen Stickstoffstrom hindurchleitet. Nach Kühlung auf -20° erhält man 0,5 g grünelbes mikrokrySTALLINES Dinitroso-cymol (XVI) vom Smp. 126°, das in Benzol monomolekular löslich ist.

0,321; 0,251 g Subst. gaben in 19,72; 18,65 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,425°; 0,355°.

C₁₀H₁₂O₂N₂ Ber. Mol.-Gew. 192,1 Gef. Mol.-Gew. 196,2; 194,1

Die Verwendung eines Rohproduktes hatte die höheren Werte 225,7 und 224,9 ergeben; daraus geht die Notwendigkeit der Reinigung mit Äther hervor. Auch nach der Stickstoffbestimmung war das Rohprodukt nicht ganz so rein wie ein aus Äther oder Aceton umkrySTALLISIERTES Präparat.

C₁₀H₁₂O₂N₂ Ber. N 14,58 Gef. N 14,45%, aus Äther, Smp. 126°
 „ 14,47%, aus Aceton, Smp. 140°
 „ 14,35%, Rohprodukt, Smp. 121°.

Die Darstellung der im theoretischen Teil beschriebenen festen grünen Form wurde durch Sublimation von je 0,5 g bei 12 mm Druck durchgeführt. Meist sublimierten nur 10%, die am Kühlereinsatz eine grüne, zu tropfen- oder traubenförmigen KrySTALLDRUSEN erstarrte Schmelze bildeten. Der erste Anflug trat bei etwa 50° Badtemperatur auf; in einer halben Stunde wurde die Badtemperatur vorsichtig auf 110° gesteigert. Das isolierte grüne Sublimat wird bei 65—70° rein gelb und schmilzt unter Zersetzung bei 120°. Steigerte man bei der Sublimation die Badtemperatur weiter auf 130°, so gingen weitere grüne Anteile über, die bei 108° sinterten und bei 117° schmolzen.

2''-Methyl-5''-isopropyl-p-disazo-benzol (XVII).

1 g frisch dargestelltes Dinitroso-cymol (XVI) wird mit 20 cm³ Alkohol übergossen und nach Zusatz von 2 cm³ reinem Anilin und 3 cm³ Eisessig eine Stunde auf 70—80° erwärmt. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank kann man 0,7 g oder 40% der Theorie karminrote Nadelchen des Disazo-Körpers absaugen, die nach UmkrySTALLISIEREN aus Alkohol den Smp. 108° zeigen.

3,340; 2,983 mg Subst. gaben 9,425; 8,454 mg CO₂ und 1,885; 1,774 mg H₂O
 2,880; 2,118 mg Subst. gaben 0,415; 0,305 cm³ N₂ (21,5°, 747 mm; 21°, 747 mm)

C₂₂H₂₂N₄ Ber. C 77,14 H 6,47 N 16,37%
 Gef. „ 76,96; 77,29 „ 6,31; 6,65 „ 16,41; 16,43%

Aus dem Filtrat fiel nach Einengen auf 3 cm³ ein brauner Körper aus, der sich in Dinitroso-cymol und Thymochinon-dioXim zerlegen liess.

2''-Methyl-5''-isopropyl-azoxy-azobenzol (XVIII).

0,3 g des vorher beschriebenen Disazo-Körpers (XVII) werden in 25 cm³ Eisessig gelöst und mit 25 cm³ 30-proz. Perhydrol versetzt, worauf man das Gemisch zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen lässt. Dann wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten krySTALLISIEREN orangefarbene Nadelchen des Azoxy-azo-Körpers, die ihre Azoxygruppe wahrscheinlich in o-Stellung zum kleineren Substituenten (Methyl) tragen. Nach Umlösen aus Alkohol erhält man 0,2 g vom Smp. 118°, entsprechend einer Ausbeute von 65% der Theorie.

4,086 mg Subst. gaben 11,073 mg CO₂ und 2,215 mg H₂O
 1,786 mg Subst. gaben 0,244 cm³ N₂ (16,5°, 729 mm)

C₂₂H₂₂ON₄ Ber. C 73,69 H 6,19 N 15,64%
 Gef. „ 73,91 „ 6,06 „ 15,46%

2''-Methyl-5''-isopropyl-p-disazoxy-benzol (XIX).

0,1 g Disazo-Körper (XVII) werden in 15 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugabe von 10 cm³ 30-proz. Perhydrol 1½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf setzt man

nochmals 10 cm³ Perhydrol hinzu und erwärmt noch weitere drei Stunden. Nach Erkalten und Stehen über Nacht filtriert man die sehr schönen seidenglänzenden gelben Nadeln des Disazoxy-Körpers (XIX) ab und krystallisiert sie aus Alkohol um. Der Schmelzpunkt liegt bei 127°, die Reinausbeute beträgt 0,05 g oder 48% der Theorie.

2,397 mg Subst. gaben 6,207 mg CO₂ und 1,288 mg H₂O
 3,260 mg Subst. gaben 0,426 cm³ N₂ (16°, 743 mm)
 $C_{22}H_{22}O_2N_4$ Ber. C 70,60 H 5,90 N 14,95%
 Gef. „ 70,67 „ 6,01 „ 15,09%

4,4'''-Dimethyl-2''-methyl-5''-isopropyl-p-disazo-benzol (XX).

Eine Lösung von 1,3 g p-Toluidin in 15 cm³ siedendem Alkohol wird mit 1 g frisch dargestelltem p-Dinitroso-cymol (XVI) und mit 3 cm³ Eisessig versetzt und auf dem Wasserbad während 20 Minuten auf 70—80° erwärmt. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank scheiden sich 0,8 g rote Krystalle des Disazo-Körpers ab, was einer Ausbeute von 41% der Theorie entspricht. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt der dunkelroten Stäbchen bei 140°.

3,564 mg Subst. gaben 10,168 mg CO₂ und 2,325 mg H₂O
 2,680 mg Subst. gaben 0,355 cm³ N₂ (15°, 740 mm)
 $C_{24}H_{26}N_4$ Ber. C 77,76 H 7,07 N 15,17%
 Gef. „ 77,87 „ 7,30 „ 15,30%

Aus dem Filtrat wurden noch 0,2 g Thymochinon-dioxim (XV) als Nebenprodukt gewonnen.

2'''-Methyl-5'''-isopropyl-p-tetrakis-azobenzol (XXI).

1 g frisch dargestelltes Dinitroso-cymol (XVI) und 2,1 g p-Amino-azobenzol (etwas mehr als 2 Mol) werden mit 15 cm³ Eisessig 25 Minuten lang auf 70—75° erwärmt. Nach einigem Stehen wird der braune Körper abgesaugt, mit 100 cm³ Alkohol aufgeköcht, abfiltriert und mit heissem Alkohol nachgewaschen. Man erhält 0,7 g eines rotbraunen Pulvers, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Toluol oder Xylol violettrote Nadelchen vom Smp. 226° ergibt. Die Ausbeute beträgt 0,55 g oder 20% der Theorie.

4,374 mg Subst. gaben 11,860 mg CO₂ und 2,122 mg H₂O
 2,080 mg Subst. gaben 0,373 cm³ N₂ (16°, 735 mm)
 $C_{34}H_{30}N_8$ Ber. C 74,14 H 5,49 N 20,37%
 Gef. „ 73,95 „ 5,43 „ 20,48%

Aus dem eingeeengten Filtrat liessen sich 0,15 g hellbraunes Thymochinon-dioxim (XV) und 0,1 g unverändertes Amino-azobenzol isolieren. An diesem Beispiel wurden auch Kondensationsversuche in Pyridin-Eisessig (3:1) ausgeführt. Nach langem Stehen bei Zimmertemperatur gelang die Kondensation auch hier, jedoch mit geringerer Ausbeute.

4,4'''-Diacetamino-2''-methyl-5''-isopropyl-p-disazo-benzol (XXII).

1,7 g p-Amino-acetanilid werden in 15 cm³ Alkohol gelöst, mit 1 g reinem p-Dinitroso-cymol und 3 cm³ Eisessig versetzt und 15—20 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten erhält man 1 g braunrotes Pulver. Zur Entfernung von Thymochinon-dioxim verrührt man dieses mit 25 cm³ 2-n. Natronlauge, filtriert¹⁾ und wäscht gut mit Wasser. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 0,65 g rotbraunen feinkrystallinen Disazo-Körper (XXII) vom Smp. 284°, entsprechend einer Ausbeute von 27%. Das Produkt ist bereits rein, kann aber aus siedendem Pyridin in kleinen ziegelroten Nadelchen vom Smp. 284° erhalten werden.

3,442 mg Subst. gaben 8,661 mg CO₂ und 1,918 mg H₂O
 2,733 mg Subst. gaben 0,440 cm³ N₂ (16°, 750 mm)
 $C_{26}H_{28}O_2N_8$ Ber. C 68,38 H 6,18 N 18,43%
 Gef. „ 68,63 „ 6,23 „ 18,76%

¹⁾ Aus dem alkalischen Filtrat erhält man durch Einleiten von Kohlendioxyd 0,15 g Thymochinon-dioxim vom Smp. 234°.

4, 4'''-Diamino-2''-methyl-5''-isopropyl-p-disazo-benzol (XXIII).

0,4 g des zuvor beschriebenen Di-acetamino-Körpers (XXII) werden mit einer Lösung von 0,65 g Kaliumhydroxyd in 10 cm³ Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Man engt ein, nimmt die Substanz in Benzol auf, filtriert und überschichtet die konz. Benzollösung mit Petroläther. Allmählich krystallisieren 0,27 g dunkelrote Krystalle des Diamino-disazo-Körpers (XXIII); Smp. 177°, Ausbeute 83% der Theorie.

3,778 mg Subst. gaben 9,870 mg CO₂ und 2,245 mg H₂O

2,329 mg Subst. gaben 0,460 cm³ N₂ (14,5°, 738 mm)

C₂₂H₂₄N₈ Ber. C 71,00 H 6,45 N 22,55%

Gef. „ 71,25 „ 6,65 „ 22,77%

Zur Kondensation mit Nitrosobenzol wurden 0,2 g dieses Diamins in 5 cm³ Eisessig gelöst, mit 0,5 g Nitrosobenzol (ber. 0,11 g) versetzt und 20 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wurde der abgesaugte schwarzbraune Niederschlag mit 20 cm³ kochendem Alkohol ausgewaschen, wodurch man 0,2 g oder 68% der Theorie an rotbraunem Pulver vom Smp. 211—216° erhielt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Toluol erhielt man die violettroten Nadelchen des 2'''-Methyl-5'''-isopropyl-p-tetrakis-azobenzols (XXI) vom Smp. 226°. Die Mischprobe ergab keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem obigen Präparat, das direkt aus Dinitroso-cymol und 2 Molekeln Amino-azobenzol dargestellt war.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

162. Untersuchungen über die Hemmung der durch Histamin bewirkten Kontraktion und der anaphylaktischen Reaktion durch Iminokörper

von W. Jadassohn, H. E. Fierz und H. Vollenweider.

(26. VIII. 44.)

Zweck dieser Arbeit war die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Wirkung einiger Iminokörper in bezug auf die Hemmung der durch Histamin bewirkten Uteruskontraktion und der anaphylaktischen Reaktion. Die bereits vorhandenen Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet sollten durch quantitative Untersuchungen erweitert werden.

Untersuchungen auf diesem Gebiet erscheinen in verschiedener Hinsicht wichtig:

1. wegen der grossen Bedeutung des Histamins für Physiologie und Pathologie,
2. wegen der heute angenommenen Beziehungen des Histamins zu anaphylaktischen bzw. anaphylaktoiden Reaktionen,
3. weil biologische Hemmungsreaktionen allgemein in der normalen und pathologischen Physiologie eine grosse Rolle spielen; es sei hier nur an den heute viel diskutierten Antagonismus zwischen der p-Aminobenzoesäure („Vitamin H“) und den Derivaten des Sulfanilamids erinnert.