

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-Dinitrosoverbindungen, ihre Molekulargrösse  
und ihre Kondensation mit aromatischen Aminen

(26. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte<sup>1</sup>.)

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 zeigte<sup>2</sup>), 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 beschrieben<sup>3</sup>), der seinen Namen „wahrscheinlich mit Unrecht“ führt<sup>4</sup>). Auch wir haben früher mehr oder weniger graugelbe Präparate in Händen gehabt, die etwa dieser Beschreibung entsprachen. Immerhin waren sie in kochendem Nitrobenzol oder

<sup>1</sup>) Letzte Mitteilung *Helv.* **26**, 1190 (1943).

<sup>2</sup>) *P. Ruggli und Ch. Petitjean, Helv.* **21**, 711 (1938).

<sup>3</sup>) *D. Bigiavi und F. Franceschi, G.* **57**, 362 (1927).

<sup>4</sup>) *W. Schlenk, Ausführliches Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Bd., S. 88 (Wien 1939).*

Xylool 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 Xylools zu 96 %, was auf kleine Anteile höherer Polymerivate hinweist, wird aber besser bei mässiger Temperatur (100–110°) daraus umkristallisiert. In letzterem Falle erhält man aus der gelbgrünen Lösung deutliche gelbe Nadelchen. War das Produkt vorher sublimiert, so ist es in Xylool vollkommen löslich und umkristallisierbar. 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 kristallisierte 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 Krystallchen 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 Sublates führt unter Hinterlassung eines sehr kleinen Rückstandes (3 %) wieder zu einer Mischung der gelben mikrokristallinen 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 Zersetzung 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 → II eintreten<sup>1)</sup>. Auch bei Mono-nitrosoverbindungen ist die frisch erstarrte Schmelze ja oft noch blau-grün 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-Dinitrosokörpern<sup>2)</sup> schienen uns zwei zur näheren Untersuchung geeignet, nämlich das 2,5-Dinitroso-toluol (III) von *R. Nietzki* und *A. L. Guiterman*<sup>3)</sup> und das p-Dinitroso-cymol (XVI) von *F. Kehrmann* und *J. Messinger*<sup>4)</sup>.

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 berichtigten, dass es bei 100° bis 110° in Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Eisessig und Pyridin mit smaragd-grüner 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

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> 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-naphthalin, *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.

<sup>3)</sup> *B. 21*, 431 (1888); *P. Mehne*, *B. 21*, 734 (1888).

<sup>4)</sup> *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).

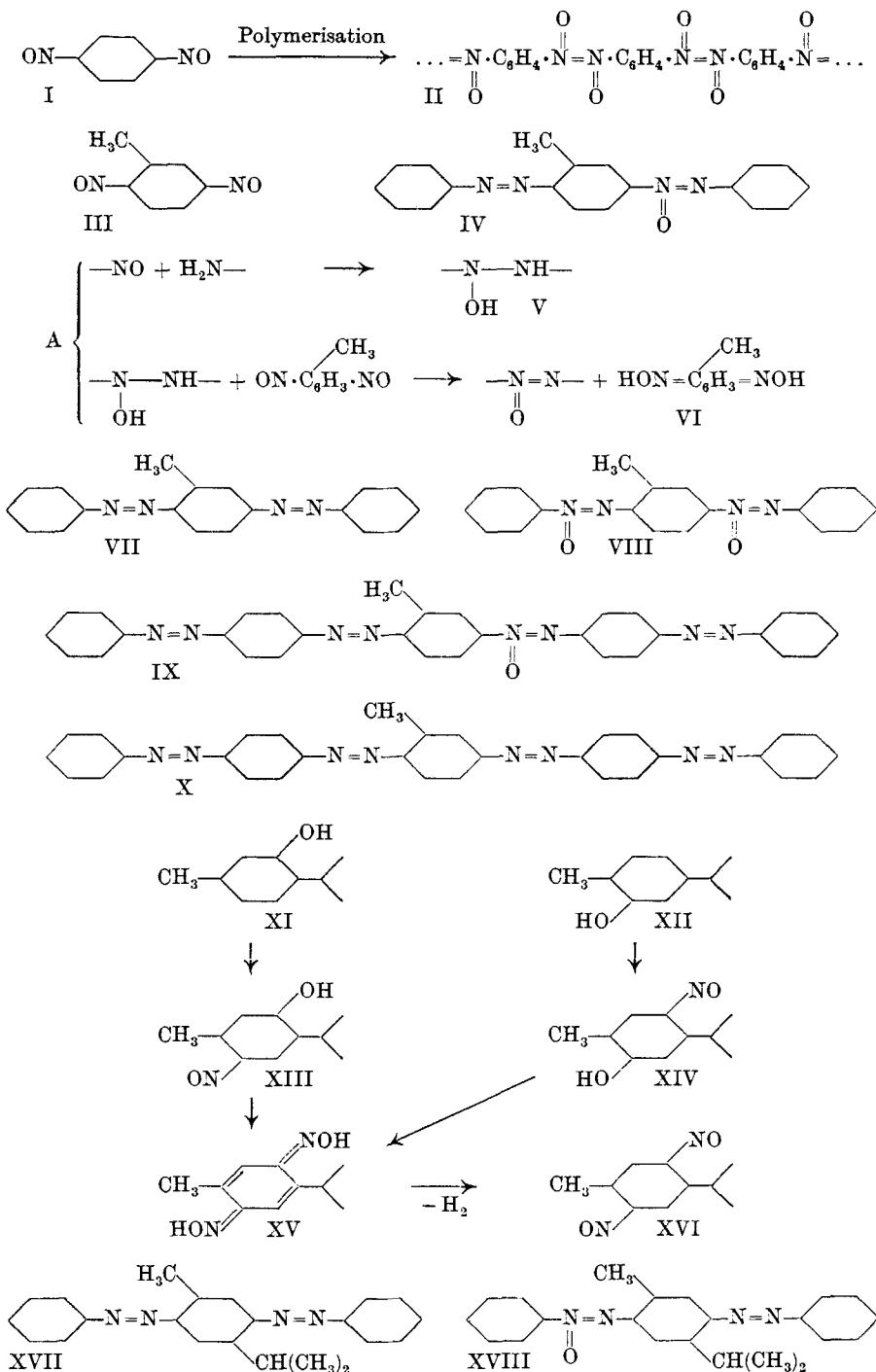
Der Reaktionsverlauf ist also auch hier derart, dass einseitig eine Wasserabspaltung zur Azooverbindung stattfindet, während anderseits im Sinne der Reaktionsfolge A (siehe unten bei den Formeln) eine primäre Aldolkondensation zu einem „Azo-hydrat“ bzw. N-Oxy-hydrazokörper (V) stattfindet, der durch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

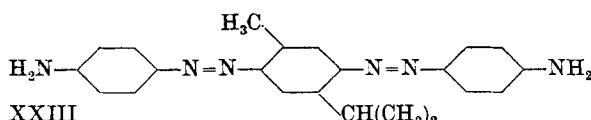
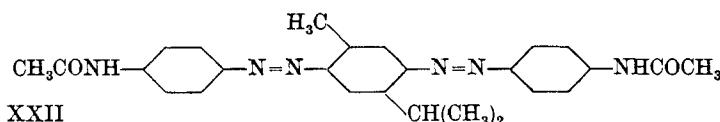
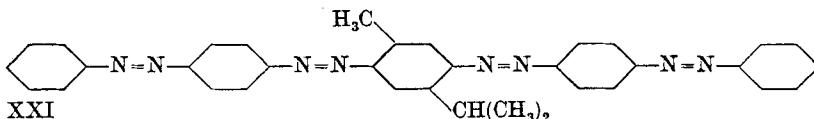
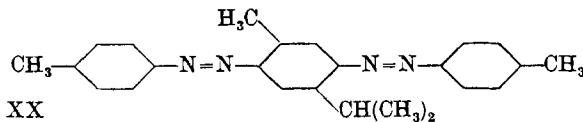
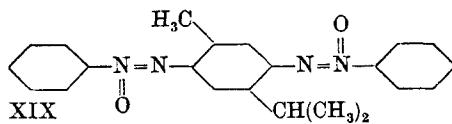
Im übrigen wäre beim Azo-azoxykörper IV noch eine Isomerie hinsichtlich der Stellung der Methylgruppe möglich. Wir werden aber später beim Dinitroso-cymol sehen, dass o-Substituenten „azoxfeindlich“ sind. Daher halten wir in Formel IV die Stellung der Methylgruppe auf der Azo-Seite für gut begründet.

Durch vorsichtige Hydrierung lässt sich das Sauerstoffatom eliminieren; das entstehende 2''-Methyl-p-disazobenzol (VII) bildet rote Nadeln. Anderseits 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-benzol<sup>1)</sup> (IX), das durch milde katalytische Reduktion in rotes 2'''-Methyl-tetrakis-azobenzol (X) übergeht.

<sup>1)</sup> Bei diesem Bezeichnungsschema 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 zerstetlich beschrieben sind, konnte aus kaltem Äther als feinkristallines grünstichig gelbes Pulver erhalten werden. Zur Destillation mit Wasserdampf ist es wegen seiner Zersetzungswertigkeit 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-azoxkörper (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 Nitroso-benzol 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 Azo-   Azoxy-	Farbe in $H_2SO_4$	Cymol- derivate	Zahl der Gruppen Azo-   Azoxy-	Farbe in $H_2SO_4$
VIII	—	2	gelb	XIX	—
IV	1	1	orangerot	XVIII	1
VII	2	—	blutrot	XVII	2
IX	3	1	violett	XXI	4
X	4	—	rein blau	XX	2
				XXII	2
				XXIII	2

### Experimenteller Teil.

#### p-Dinitroso-benzol<sup>1)</sup> (I).

Die Nitrosierung des Phenols nach *J. L. Bridge*<sup>2)</sup> muss unter guter Kühlung erfolgen. Die Lösung von 20 g Phenol, 9 g Ätznatron und 18 g Natriumnitrit in 400 cm<sup>3</sup> Wasser wird in Kältemischung mit 100 g zerkleinerter Eis versetzt, worauf man innert 5 Minuten die gekühlte Mischung von 50 g konz. Schwefelsäure und 100 cm<sup>3</sup> Wasser

<sup>1)</sup> Lit.: *R. Nietzki und F. Kehrmann*, 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.

<sup>2)</sup> A. **277**, 85 (1893).

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

Die Umsetzung des Nitrosophenols mit Hydroxylamin-hydrochlorid erfolgt nach *R. Nietzki* und *A. L. Guiterman*<sup>1)</sup>, doch genügt die Anwendung von 1,5 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  $150 \text{ cm}^3$  n. Ammoniak aufschlämmt, und anschliessend mit  $100 \text{ cm}^3$  Wasser auf dem Filter nachwäscht, auch wenn die Ausbeute darunter etwas leidet; erhalten 12 g.

Die Dehydrierung zu Dinitroso-benzol<sup>2)</sup> wird auch zweckmässig unter Kühlung vorgenommen, da sonst kleine Mengen p-Dinitrobenzol entstehen. Die filtrierte braune Lösung von 12 g Dioxim in  $120 \text{ cm}^3$  n. Natronlauge wird bei  $0^{\circ}$  unter Röhren portionsweise mit einer gleichfalls gekühlten Lösung von 57 g Trikaliumhexacyanoferrat(III) in  $150 \text{ cm}^3$  Wasser versetzt. Der abgesaugte gelbe Niederschlag wird unter Aufschlämmen gut mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man 11,5 g hellgelbes p-Dinitroso-benzol, was einer Ausbeute von 40% bezogen auf Phenol entspricht. Der Zersetzungspunkt liegt bei sehr raschem Erhitzen bei etwa  $170^{\circ}$ , bei langsamem Erhitzen bräunt es sich nur und kann ohne stärkere Zersetzung auf  $330^{\circ}$  erhitzt werden. Ein sublimiertes Präparat schmilzt beim Eintauchen in ein auf  $175^{\circ}$  vorgewärmtes Bad unter Zersetzung bei  $178$ — $180^{\circ}$ . Ein aus Xylol bei  $110^{\circ}$  umgelöstes Produkt schmilzt beim Eintauchen in Heizbäder bei etwa  $200$ — $203^{\circ}$ . 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  $120^{\circ}$  unter Hinterlassung von etwa 6% dunkelbraunem Rückstand. Durch rasches Umlösen aus Xylol von  $100$ — $110^{\circ}$  erhält man es in kleinen gelben Nadelchen. 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*<sup>3)</sup> in Nitroso-m-kresol bzw. Toluchinon-monoxim übergeführt. Die Ausbeute beträgt 15,4 g oder 60% der Theorie, Schmelzpunkt unter Zersetzung  $155$ — $156^{\circ}$ . Das graugelbe Produkt ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

*H. A. J. Schoutissen*<sup>4)</sup> hat das Produkt durch Nitrosierung mit Nitrosylschwefelsäure in Eisessig dargestellt und identisch befunden. Allerdings ist die Nitritmenge mit 0,55 Mol wohl zu klein angegeben. Bei Verwendung von 1,1 Mol Nitrit entsteht das Produkt (Zersp.  $155^{\circ}$ ) mit 77% Ausbeute zunächst in orangeroter Form. Aus siedendem Benzol unter Zusatz von wenig Tierkohle krystallisieren schwachgelbliche Nadeln vom Smp.  $161^{\circ}$  (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.  $220^{\circ}$  (Zers.) lieferte. 15 g dieses Toluchinon-dioxims (VI) wurden bei Zimmertemperatur in  $100 \text{ cm}^3$  2-n. Natronlauge gelöst und bei  $0^{\circ}$  portionsweise mit 72 g Trikaliumhexacyanoferrat(III) in  $150 \text{ cm}^3$  Wasser versetzt. Nach Absaugen und Waschen

<sup>1)</sup> B. 21, 429 (1888).

<sup>2)</sup> *R. Nietzki* und *F. Kehrmann*, B. 20, 615 (1887).

<sup>3)</sup> Am. 20, 766 (1898); *Beilstein* 7, 648.

<sup>4)</sup> 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 cm<sup>3</sup> kochendem Toluol mit grüner Farbe löslich; es krystallisiert 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 cm<sup>3</sup> Alkohol, 3 cm<sup>3</sup> reinem Anilin und 2 cm<sup>3</sup> 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 CO<sub>2</sub> und 1,755 mg H<sub>2</sub>O

2,222 mg Subst. gaben 0,346 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 733 mm)

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub> Ber. C 72,11 H 5,10 N 17,72%

Gef. „ 72,40 „ 5,40 „ 17,74%

Das Filtrat der Reaktionslösung wurde auf 3 cm<sup>3</sup> eingeengt. 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> statt 35,5 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 CO<sub>2</sub> und 2,027 mg H<sub>2</sub>O

2,036 mg Subst. gaben 0,335 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16,5°, 737 mm)

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Eisessig wird mit 10 cm<sup>3</sup> 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 Umkristallisieren aus Alkohol bei 100°.

3,578 mg Subst. gaben 9,022 mg CO<sub>2</sub> und 1,647 mg H<sub>2</sub>O  
2,606 mg Subst. gaben 0,390 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15,5°, 733 mm)

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 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 cm<sup>3</sup> Eisessig 15 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt. Der beim Erkalten abgeschiedene dunkelbraune Körper wird abgesaugt und durch Auskochen mit 175 cm<sup>3</sup> Alkohol gereinigt. Das ungelöste braune Pulver (1,2 g) ergibt nach mehrmaligem Umlösen aus Toluol 0,8 g oder 46% rotbraune kleine Krystallchen vom Smp. 193°.

4,070 mg Subst. gaben 10,588 mg CO<sub>2</sub> und 1,800 mg H<sub>2</sub>O  
1,843 mg Subst. gaben 0,354 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 730 mm)  
C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>8</sub> 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 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und bei Zimmertemperatur hydriert. In 8 Minuten wurden 8,7 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen und die Hydrierung sofort unterbrochen, da zur Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen nur 6,5 cm<sup>3</sup> berechnet waren. Die dunkelrote Lösung wurde vom Katalysator befreit, auf ca. 10 cm<sup>3</sup> eingeeengt und in 15 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure gegossen. Es fiel ein roter Niederschlag aus, der abfiltriert und mehrmals aus Toluol oder Xylool umkristallisiert wurde. Es wurden 0,1 g roter kleinkristalliner Tetrakis-azokörper (X) vom Smp. 209—210° erhalten. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie.

3,505 mg Subst. gaben 9,446 mg CO<sub>2</sub> und 1,542 mg H<sub>2</sub>O  
1,841 mg Subst. gaben 0,354 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 741 mm)  
C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>N<sub>8</sub> 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. Wakeman*<sup>1)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Org. Synth. Sammelband 1, 498 (1932).

Bei der Überführung in Thymochinon-dioxim nach *F. Kehrmann* und *J. Messinger*<sup>1)</sup> erhielten wir wie *R. M. Hixon*<sup>2)</sup> nur 6—10% Ausbeute. Eine Verbesserung bis auf 29% konnten wir unter folgenden Bedingungen erreichen: 10 g 4-Nitroso-thymol werden in 10 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> zusetzt. Nach Erkalten wird das Produkt abgesaugt, zweimal mit je 50 cm<sup>3</sup> 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*<sup>3)</sup> durch achtständiges Kochen mit der gleichen Menge Ameisensäure ( $d = 1,2$ ), z. T. nach der ältern Vorschrift von *E. Kreysler*<sup>4)</sup> 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 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 100 cm<sup>3</sup> 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 röhrt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein hellgrüner Brei aus. Nachdem die Reaktion beendet ist, giesst man in einen Liter Wasser und röhrt 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 umkristallisiertes Reinformprodukt 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 Dehydrierung<sup>5)</sup> wurde eine filtrierte Lösung von 10 g Thymochinon-dioxim (XV) in 60 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge auf 0° gekühlt und mit einer gleichfalls gekühlten Lösung von 37,5 g Trikaliumhexacyanoferrat(III) (2,2 Mol) in 100 cm<sup>3</sup> Wasser portionsweise versetzt. Der abfiltrierte grüngelbe Niederschlag wurde mit 200 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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.

<sup>1)</sup> B. 23, 3557 (1890).

<sup>3)</sup> B. 32, 1517 (1899).

<sup>2)</sup> Am. Soc. 45, 2339 (1923).

<sup>4)</sup> B. 18, 1704 (1885).

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

Hierzu werden 1 g Rohprodukt mit 30 cm<sup>3</sup> 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 grüngelbes mikrokristallines 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 Gefrierpunkterniedrigung von 0,425°; 0,355°.

$C_{10}H_{12}O_2N_2$  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 umkristallisiertes Präparat.

$C_{10}H_{12}O_2N_2$  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 cm<sup>3</sup> Alkohol übergossen und nach Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> reinem Anilin und 3 cm<sup>3</sup> 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 Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 108° zeigen.

3,340; 2,983 mg Subst. gaben 9,425; 8,454 mg CO<sub>2</sub> und 1,885; 1,774 mg H<sub>2</sub>O  
2,880; 2,118 mg Subst. gaben 0,415; 0,305 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21,5°, 747 mm; 21°, 747 mm)

$C_{22}H_{22}N_4$  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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 25 cm<sup>3</sup> 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-azobenzols, 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 CO<sub>2</sub> und 2,215 mg H<sub>2</sub>O  
1,786 mg Subst. gaben 0,244 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16,5°, 729 mm)  
 $C_{22}H_{22}ON_4$  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 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und nach Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> 30-proz. Perhydrol 1 1/2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf setzt man

nochmals 10 cm<sup>3</sup> 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 CO<sub>2</sub> und 1,288 mg H<sub>2</sub>O

3,260 mg Subst. gaben 0,426 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 743 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 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 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol wird mit 1 g frisch dargestelltem p-Dinitroso-cymol (XVI) und mit 3 cm<sup>3</sup> 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 Umkristallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt der dunkelroten Stäbchen bei 140°.

3,564 mg Subst. gaben 10,168 mg CO<sub>2</sub> und 2,325 mg H<sub>2</sub>O

2,680 mg Subst. gaben 0,355 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 740 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> 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 cm<sup>3</sup> Eisessig 25 Minuten lang auf 70—75° erwärmt. Nach einem Stehen wird der braune Körper abgesaugt, mit 100 cm<sup>3</sup> Alkohol aufgekocht, abfiltriert und mit heißem Alkohol nachgewaschen. Man erhält 0,7 g eines rotbraunen Pulvers, das nach zweimaligem Umkristallisieren 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 CO<sub>2</sub> und 2,122 mg H<sub>2</sub>O

2,080 mg Subst. gaben 0,373 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 735 mm)

C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub> Ber. C 74,14 H 5,49 N 20,37%

Gef. „ 73,95 „ 5,43 „ 20,48%

Aus dem eingeengten 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 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, mit 1 g reinem p-Dinitroso-cymol und 3 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und 15—20 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten erhält man 1 g braunrotes Pulver. Zur Entfernung von Thymochinon-dioxim verröhrt man dieses mit 25 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge, filtriert<sup>1)</sup> und wäscht gut mit Wasser. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 0,65 g rotbraunen feinkristallinen 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 CO<sub>2</sub> und 1,918 mg H<sub>2</sub>O

2,733 mg Subst. gaben 0,440 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 750 mm)

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub> Ber. C 68,38 H 6,18 N 18,43%

Gef. „ 68,63 „ 6,23 „ 18,76%

<sup>1)</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 CO<sub>2</sub> und 2,245 mg H<sub>2</sub>O

2,329 mg Subst. gaben 0,460 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14,5°, 738 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>      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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> kochendem Alkohol ausgewaschen, wodurch man 0,2 g oder 68% der Theorie an rotbraunem Pulver vom Smp. 211—216° erhielt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol erhielt man die violettreten 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 Molekülen 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-Aminobenzoësäure („Vitamin H“) und den Derivaten des Sulfanilamids erinnert.