

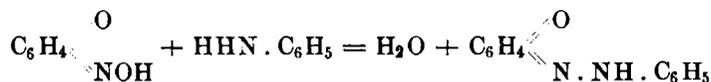
75. Heinrich Goldschmidt und Yngve Rosell:
 Untersuchungen über die Oxyazo- und Amidoazoverbindungen.

(Eingegangen am 26. Februar.)

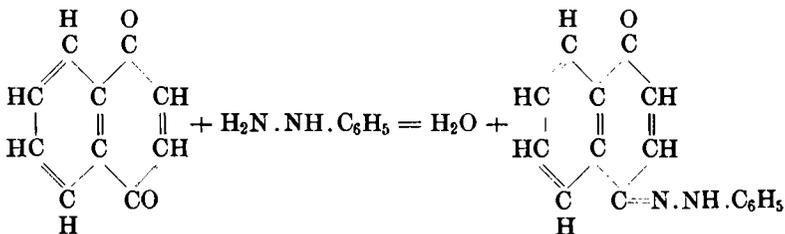
I. Oxyazoverbindungen.

Bis vor wenigen Jahren galt für die Oxyazoverbindungen ausschliesslich die Auffassung, dass dieselben Hydroxylsubstitutionsproducte der Azokörper seien. Erst seit dem Jahre 1884 wurden eine Reihe von Bildungsweisen und Reactionen bekannt, welche es als nicht unmöglich erscheinen liessen, dass man es hier nicht mit einer Klasse der Phenole, sondern vielmehr mit Chinonderivaten zu thun habe. Seitdem der Eine von uns es wahrscheinlich gemacht hat, dass das Nitrosophenol nicht die diesem Namen entsprechende Constitution besitzt, sondern das Oxim des Chinons ist ¹⁾, war es nicht unberechtigt, auch das Oxyazobenzol als Chinonderivat, als das Phenylhydrazon

des Chinons, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$, anzusehen. Entsteht doch nach Kimich ²⁾ Oxyazobenzol aus Nitrosophenol durch Erhitzen desselben mit Anilinacetat. Unter Zugrundelegung der Chinonoximformel war für diese Reaction folgender Verlauf zu erwarten:



Ein schwerwiegendes Argument für diese Betrachtungsweise der Oxyazokörper war in der Beobachtung von Zincke und Bindewald ³⁾ gegeben, wonach das Benzolazo- α -naphthol, dem man bis dahin die Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6OH$ zuertheilt hatte, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Naphtochinon entsteht. Nach dieser Bildungsweise war der Körper α -Naphtochinonphenylhydrazon:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 213.

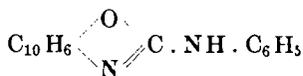
²⁾ Diese Berichte VIII, 1027.

³⁾ Diese Berichte XVII, 3026.

Hinsichtlich der Orthooxyazoverbindungen machte P. Jacobson ¹⁾ die Beobachtung, dass diese durch Schwefelkohlenstoff bei höherer Temperatur in Anhydroverbindungen der Orthoamidophenole übergeführt werden. So erhielt er aus Benzolazo- β -naphthol folgende Körper:



Thiocarbamidonaphthol.



Carbanilamidonaphthol.

Ein ganz analoges Verhalten zeigten aber auch Hydrazone von Orthochinon. Das Phenanthrenchinonphenylhydrazon z. B., dem nach seiner Bildungsweise die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \cdot \text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zuertheilt wird, giebt, mit Schwefelkohlenstoff erhitzt, folgende Einwirkungsproducte:



Thiocarbamidophenanthrol.



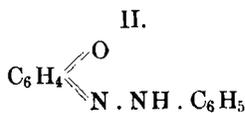
Carbanilamidophenanthrol.

Aus Jacobson's Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass entweder die Orthooxyazoverbindungen Chinonderivate, oder die Hydrazone der Orthochinone Phenole sind. Jedenfalls erscheint es höchst wahrscheinlich, dass beiden Körperklassen analoge Structur zukommt.

Aus dem oben Mitgetheilten ist ersichtlich, dass den Oxyazoverbindungen nach Bildungsweisen und Reactionen zwei verschiedene Constitutionsformeln zuertheilt werden können. Sie gehören demnach zu den tautomeren Verbindungen. Ausgehend von den Anschauungen, welche in der Abhandlung von H. Goldschmidt und A. Meissler ²⁾ über die Constitutionsbestimmung tautomerer Körper entwickelt sind, haben wir die Constitution der Azokörper festzustellen versucht. Auch hier schien das Phenylcyanat das geeignete Reagens zu sein.

Oxyazobenzol und Phenylcyanat.

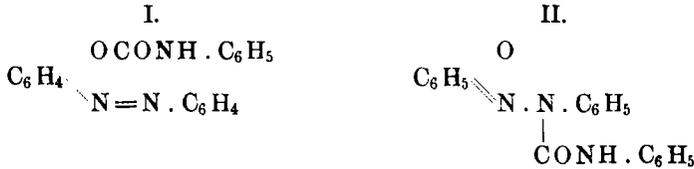
Für das Oxyazobenzol kommen folgende zwei Formeln in Betracht:



¹⁾ Diese Berichte XXI, 414; XXII, 3232.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 253.

Eine Einwirkung von Phenylcyanat war in beiden Fällen möglich. Dem Einwirkungsproduct musste, je nachdem welche Formel die richtige ist, eine der folgenden Constitutionsformeln zukommen:



Werden Oxyazobenzol und Phenylcyanat (gleiche Moleküle) unter Zusatz von Benzol im Rohr auf 170° erhitzt, so erfolgt eine Einwirkung. Das Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. So wurden orangegelbe Nadeln, welche in Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich waren, erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 149°, war also nahezu der des Oxyazobenzols, doch unterschied sich die neue Verbindung von diesem sehr wesentlich durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien. Die Analyse ergab, dass Addition von Oxyazobenzol und Phenylcyanat stattgefunden hatte, also ein Carbanilidooxyazobenzol, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$, vorlag.

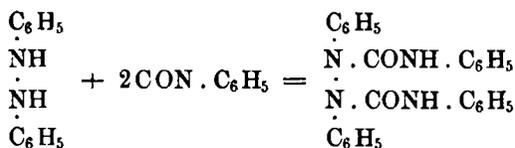
- I. 0.164 g gaben 0.4326 g Kohlensäure und 0.0702 g Wasser.
 II. 0.1798 g gaben 0.471 g Kohlensäure und 0.084 g Wasser.
 III. 0.1204 g gaben 14.9 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	
C	71.94	71.44	—	71.90 pCt.
H	4.75	5.22	—	4.73 »
N	—	—	13.26	13.28 »

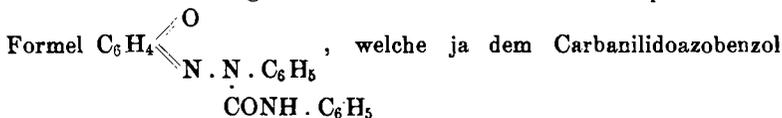
Das Carbanilidooxyazobenzol spaltet sich beim Erwärmen mit alkoholischem Kali äusserst leicht in Oxyazobenzol, Anilin und Kohlensäure. Diese leichte Spaltbarkeit lässt einen Schluss auf die Constitution des Körpers zu. Kömmt ihm die Formel I zu, so ist er ein Phenylcarbaminsäureester, ist er nach Formel II constituirte, eine Art Harnstoff. Erstere werden äusserst leicht durch Alkalien gespalten, letztere sind im Allgemeinen viel beständiger. Man kann demnach in dem oben angegebenen Verhalten ein Argument für Formel I sehen. Indessen können so complicirte Harnstoffe, wie der durch Formel II ausgedrückte, möglicherweise leichter zersetzbar sein, als die einfachen. Es war daher nothwendig, einen ähnlich gebauten Harnstoff darzustellen und sein Verhalten gegen Alkalien zu untersuchen. Eine derartige Verbindung konnte sich bei der

Einwirkung von Phenylcyanat auf Hydrazobenzol erwarten lassen.

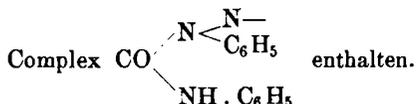
Hierbei sollte folgende Reaction verlaufen:



Ein derartiges Dicarbanilidohydrazobenzol besitzt in Hinsicht auf die Constitution eine gewisse Aehnlichkeit mit einem Körper von der



unter Annahme der Chinonformel zugeschrieben werden muss. In beiden Fällen hat man es mit Verbindungen zu thun, welche den



Die Einwirkung des Phenylcyanats (2 Moleküle) auf Hydrazobenzol (1 Molekül) wurde bei Gegenwart von etwas Benzol bei 150° vorgenommen. Sie verlief glatt. Das Reactionsproduct war eine graublau, amorphe Masse, die durch Auskochen mit viel Benzol heller wurde. In allen Lösungsmitteln erwies sie sich unlöslich; der Schmelzpunkt lag bei 218—220°. Die Analysen des durch Auskochen möglichst gereinigten Körpers stimmten auf das erwartete Dicarbanilidohydrazobenzol.

I. 0.2023 g gaben 0.55 g Kohlensäure und 0.1003 g Wasser.

II. 0.1328 g gaben 17.1 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 719 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$
C	74.09	—	73.93 pCt.
H	5.58	—	5.21 »
N	—	13.54	13.27 »

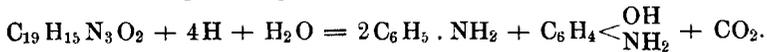
Gegenüber alkoholischer Kalilauge erwies sich das Dicarbanilidohydrazobenzol als äusserst beständig. Selbst bei langem Kochen war eine Anilinabspaltung nicht wahrnehmbar. Auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° wurde es nicht angegriffen, erst bei 200° erfolgte die erwartete Spaltung in Anilin, Kohlensäure und salzsaures Benzidin.

Vergleicht man diese Beständigkeit mit der leichten Spaltbarkeit des Carbanilidoxyazobenzols, so kommt man zum Schluss, dass diese beiden Körper kaum eine analoge Constitution besitzen können. Die

Versuche sprechen dafür, dass die letztere Verbindung ein Phenyl-carbaminsäureester ist, dem Oxyazobenzol also die Phenolformel zukommt. Natürlich muss diese Ansicht noch durch weitere Versuche gestützt werden.

Reduction des Carbanilidooxyazobenzols,
Carbanilidooxyhydrazobenzol.

Wird das Carbanilidooxyazobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, so tritt ein vollständiger Zerfall ein. Die Reductionsproducte sind Anilin und *p*-Amidophenol:



Ganz anders verläuft die Reduction, wenn man in die alkoholische, mit Eisessig angesäuerte Lösung unter schwacher Erwärmung Zinkstaub in kleinen Portionen einträgt. Es tritt Entfärbung ein und beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wird durch Umkrystallisiren aus Benzol in farblosen, lanzettförmigen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 155°. Der Analyse zufolge haben sich an das Carbanilidooxyazobenzol zwei Wasserstoffatome angelagert. Die neue Verbindung, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$, sei als Carbanilidooxyhydrazobenzol bezeichnet.

I. 0.1603 g gaben 0.422 g Kohlensäure und 0.079 g Wasser.

II. 0.188 g gaben 0.4939 g Kohlensäure und 0.0904 g Wasser.

III. 0.1462 g gaben 17.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 723 mm Druck.

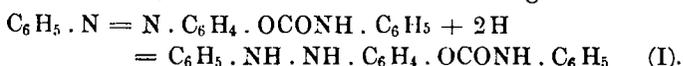
	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$
C	71.93	71.65	—	71.47 pCt.
H	5.48	5.34	—	5.33 »
N	—	—	12.86	13.17 »

Die neue Verbindung ist äusserst leicht oxydirbar. Wird die alkoholische Lösung an der Luft erwärmt, so färbt sie sich rasch gelb, indem Carbanilidooxyazobenzol regenerirt wird. Auch beim Liegen des trockenen Körpers an der Luft färbt er sich bald gelb, ganz so, wie das Hydrazobenzol.

Wird die Verbindung mit alkoholischem Kali erwärmt, so zerfällt sie sofort unter Abspaltung von Anilin, indem sich die Flüssigkeit gleichzeitig dunkel färbt. Beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Salzsäure scheidet sie einen dunklen Niederschlag ab, der sich als etwas verunreinigtes Oxyazobenzol erwies. Die Verseifung ist demnach wohl so verlaufen, dass sich intermediär Oxyhydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, bildet, das aber sofort unter Abgabe von zwei Wasserstoffatomen und theilweiser Reduction in Oxyazobenzol übergeht. Ueber das Oxyhydrazobenzol findet sich in der Literatur

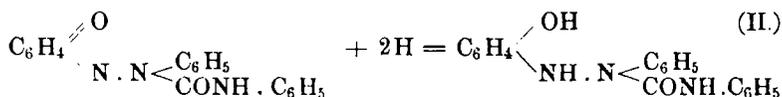
nur eine Angabe von Griess¹⁾, wonach dieser Körper bei der Reduction des Oxyazobenzols mit alkoholischem Schwefelammonium entstehen soll. Analysirt wurde das Reductionsproduct nicht. Wir haben den Versuch von Griess wiederholt, konnten aber zum Oxyhydrazobenzol nicht gelangen. Es wäre nicht unmöglich, dass der von Griess beschriebene Körper *p*-Amidophenol war, worauf einige seiner Angaben stimmen.

Was die Constitution des Carbanilidooxyhydrazobenzols anbelangt, so ist dieselbe von der des Carbanilidooxyazobenzols resp. des Oxyazobenzols bedingt. Kommen diesen Körpern die mit I bezeichneten Formeln zu, so verläuft die Reduction in folgender Weise:



Das Reductionsproduct ist in diesem Fall ein echter Hydrazokörper und gleichzeitig ein Phenylcarbaminsäureester.

Nehmen wir hingegen die Formeln II an, so ist der Reactionsverlauf der folgende:



Demnach muss die neue Verbindung gleichzeitig ein Amidophenol und ein Harnstoff sein. Als Phenolderivat müsste sie in wässrigem Alkali löslich sein, welche Eigenschaft sie aber durchaus nicht zeigt. Als Harnstoff sollte sie nur bei höherer Temperatur Anilin abspalten, während sie, wie oben bemerkt, eine derartige Zersetzung äusserst leicht erleidet. Auf Formel II stimmt also das Verhalten des Körpers in keiner Weise, während die leichte Spaltbarkeit und namentlich die überaus leichte Oxydirbarkeit durch die Constitutionsformel I sehr gut erklärt werden. Damit ist ein neues Argument für die Phenolformel des Oxyazobenzols und damit aller *p*-Oxyazokörper erbracht.

Wir schreiben also:

Oxyazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$,

Carbanilidooxyazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

Carbanilidooxyhydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$.

Oxyazobenzol und α -Naphtyleyanat.

Wie mit Phenylecyanat, reagirt das Oxyazobenzol auch mit α -Naphtyleyanat, wenn es mit diesem Körper und Benzol auf 170° erhitzt wird. Das Reactionsproduct besitzt denselben Schmelzpunkt, wie das analoge Carbanilidooxyazobenzol, nämlich 149°. Aus der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 212.

Analyse ging hervor, dass die Verbindung $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OCONH \cdot C_{10}H_7$ entstanden war.

0.101 g gaben 11.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{17}N_3O_2$
N	12.13	11.44 pCt.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig ging der Körper in ein farbloses Dihydroderivat über. Dieses bildete nach dem Umkrystallisiren aus Benzol weisse Nadeln, die den Schmelzpunkt 155°, also denselben, wie das Carbanilidooxyhydrazobenzol, zeigten. Von letzterem unterschied sich der neue Körper sehr wesentlich durch seine ungleich geringere Löslichkeit in Aether. Seine Constitution ist durch die Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCONH \cdot C_{10}H_7$ gegeben, worauf auch die Analyse stimmt.

0.09 g gaben 10.1 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{19}N_3O_2$
N	12.03	11.38 pCt.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Carbanilidooxyhydrazobenzol.

Im Carbanilidooxyhydrazobenzol müssen sich die beiden Imidwasserstoffe durch Säurereste ersetzen lassen. Wir versuchten daher zunächst ein Diacetylderivat darzustellen. Essigsäureanhydrid wirkt auch in der That auf die Verbindung ein, doch war das Reactionproduct ein dickes Oel, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Darauf liessen wir auf die Hydrazoverbindung Phenylcyanat reagiren.

Carbanilidooxyhydrazobenzol (1 Mol.) und Phenylcyanat (2 Mol.) wurden mit Benzol einige Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Im Rohr fand sich nach dieser Zeit kein Cyanat mehr vor, hingegen war ein weisser, in Benzol sehr schwer löslicher Körper entstanden. Derselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt. So wurde er als weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 215—218° gewonnen. Der Analyse zufolge war er durch Vereinigung von 1 Molekül Hydrazokörper mit 2 Molekülen Cyanat entstanden. Er besass die durch die Formel $C_{33}H_{27}N_5O_4$ ausgedrückte Zusammensetzung:

I. 0.1904 g gaben 0.4908 g Kohlensäure und 0.0876 g Wasser.

II. 0.1166 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 720 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{33}H_{27}N_5O_4$
	I.	II.	
C	70.75	—	71.09 pCt.
H	5.11	—	4.85 »
N	—	12.65	12.57 »

Nach ihrer Bildungsweise sollte der neuen Verbindung die Constitutionsformel



zukommen. Indessen ist es nicht sicher, ob sie wirklich Tricarbanilidooxyhydrazobenzol ist. Sie kann nämlich auch von einem Isomeren des Carbanilidooxyhydrazobenzols deriviren, das sich aus diesem, wie weiter unten gezeigt wird, bei höherer Temperatur bildet und dessen Constitution nicht aufgeklärt ist.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigte die Tricarbanilidoverbindung beim Kochen mit alkoholischem Kali. Sie löste sich mit dunkelgrüner Farbe; beim Eingiessen der Lösung in Wasser schied sich ein weisser Körper ab, der sich als Diphenylharnstoff erwies. In der Flüssigkeit war Anilin enthalten, ferner eine geringe Menge eines phenolartigen Körpers vom Schmelzpunkt 206—208° und eine amido-phenolartige Substanz, die beide nicht näher untersucht wurden.

Isomeres des Carbanilidooxyhydrazobenzols.

Unter anderen Versuchen, die wir anstellten, um die Auffassung des Carbanilidooxyhydrazobenzols als Hydrazokörper zu prüfen, haben wir auch dasselbe einmal mit Benzaldehyd bis gegen 150° erhitzt. Wir erwarteten, dass hierbei ein Hydrazoïn $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot$



$\text{OCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entstehen würde.

Statt eines solchen bildete sich ein farbloser, in Benzol fast unlöslicher Körper. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte er weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 218—220° vor. Aus der Analyse folgte, dass ein Isomeres des Carbanilidooxyhydrazobenzols vorlag, das Bittermandelöl demnach gar nicht an der Reaction theilhaftig war.

0.1897 g gaben 0.4932 g Kohlensäure und 0.0908 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$
B	70.90	71.47 pCt.
H	5.32	5.33 »

Wir untersuchten hierauf, wie sich Carbanilidooxyhydrazobenzol beim Erhitzen verhalte. Die Verbindung wurde mit Benzol in Röhren eingeschlossen und die Mischung auf 150° erhitzt. In den Röhren fand sich eine dunkel gefärbte Flüssigkeit vor, eine Lösung von regenerirtem Carbanilidooxyazobenzol in Benzol, sowie ein weisser, fester Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist alle an der mit Benzaldehyd gewonnenen Verbindung beobachteten Eigen-

¹⁾ Cornelius und Homolka, diese Berichte XIX, 2219.

schaften zeigte. Die mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführten Analysen bewiesen, dass ein Isomeres des Carbanilidooxyhydrazobenzols vorlag.

I. 0.1933 g gaben 0.5066 g Kohlensäure und 0.099 g Wasser.

II. 0.1452 g gaben 0.379 g Kohlensäure und 0.0724 g Wasser.

III. 0.1028 g gaben 12.6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 717 mm Druck.

	Gefunden			Ber. für C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂
	I.	II.	III.	
C	71.47	71.67	—	71.47 pCt.
H	5.69	5.54	—	5.33 »
N	—	—	13.20	13.17 »

Ueber die Constitution des Isomeren lässt sich, da wir die diesbezüglichen Untersuchungen nicht vollenden konnten, noch nichts Bestimmtes sagen. Bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure schien der Körper unverändert zu bleiben. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° trat unter Entwicklung von Kohlensäure Lösung ein. In der salzsauren Flüssigkeit war Anilin enthalten, sowie eine amidophenolartige Substanz. Es schien nicht unmöglich, dass das Carbanilidooxyhydrazobenzol beim Erhitzen Phenylcyanat abspaltet, das dann an ein Stickstoffatom tritt, so dass dem Isomeren etwa die Formel C₆H₅ · N · NH · C₆H₄OH zukäme. Dagegen spricht



aber die Unlöslichkeit des Körpers in Alkalien. Möglicherweise findet auch in der Hitze eine Umlagerung des Hydrazokörpers in ein Diphenylderivat statt. Auch an eine stereochemische Isomerie wurde gedacht, wenn auch das vom Carbanilidooxyhydrazobenzol stark abweichende chemische Verhalten nicht gerade hierfür sprach. Immerhin wurde untersucht, ob nicht andere Hydrazokörper beim Erhitzen in Isomere übergehen. Hydrazobenzol und *p*-Hydrazotoluol wurden mit Benzol längere Zeit auf 150° erhitzt. Hierbei wurde ein Theil der Hydrazoverbindung zur Azoverbindung oxydirt, der Rest erwies sich als unverändert. Die Entstehung eines Isomeren war nicht nachzuweisen.

Versuche mit Orthooxyazokörpern.

Nachdem sich das Oxyazobenzol, ein Repräsentant der *p*-Oxyazokörper, dem Phenylcyanat gegenüber als reactionsfähig erwiesen hatte, war es zu erwarten, dass die *o*-Oxyazokörper ein ähnliches Verhalten zeigen würden.

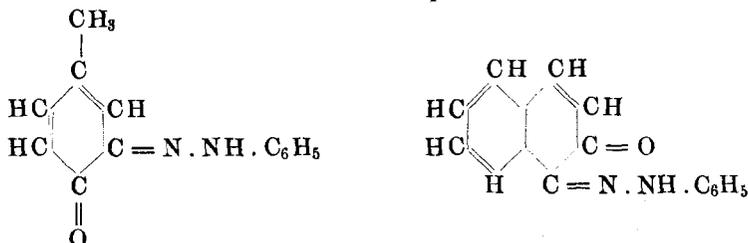
Zunächst haben wir das Benzolazo-*p*-kresol $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{C H}_3 & (1) \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 & (3) \\ \text{O H} & (4) \end{cases}$

in den Bereich unserer Untersuchung gezogen. Ueberraschender Weise zeigte es sich aber, dass dieser Körper sich unter keiner Be-

dingung mit dem Cyanat vereinigte. Die Erhitzungstemperatur wurde von 150° successive bis 220° gesteigert. Bei dieser Temperatur trat Zersetzung unter Schwarzfärbung und Bildung von Diphenylharnstoff ein.

Nicht anders verhielt sich das Benzolazo- β -naphthol, $C_{12}H_8 \begin{matrix} N_2 \cdot C_6H_5 \alpha \\ \text{O} H \beta \end{matrix}$ Auch hierbei konnte die Bildung eines Carbanilidoderivates nicht erreicht werden.

Diese Unfähigkeit der Orthooxyazokörper, Carbanilidoderivate zu liefern, ist befremdend. Sollten sie vielleicht als Hydrazone von Orthochinon aufzufassen sein? Dann wären die Formeln der beiden von uns untersuchten Glieder dieser Körperklasse zu schreiben:



Für derartig constituirte Körper ist eine Einwirkung von Phenylcyanat nicht unmöglich. Wir haben uns überzeugt, dass Cyanat mit Benzylidenhydrazon, $C_6H_5 \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_6H_5$, zu reagiren im Stande ist. Vielleicht kann aber die Reactionsfähigkeit des Hydrazonrestes durch ein benachbartes Sauerstoffatom aufgehoben werden. Wir haben daher das Verhalten des Benzolazoacetons, $CH_3 \cdot CO \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_6H_5$, dessen Constitution der oben angenommenen der *o*-Oxyazokörper ganz analog ist, gegen Phenylcyanat untersucht. Hierbei zeigte es sich nun, dass das Benzolazoaceton bei Temperaturen unter 150° gleichfalls kein Carbanilidoderivat liefert. Beim Erhitzen auf 150° tritt totale Zersetzung ein.

Es wäre gewagt, aus derartigen negativen Resultaten einen sicheren Schluss auf die Constitution der Orthooxyazokörper ziehen zu wollen. Immerhin scheint es uns, dass durch unsere Versuche die Zahl der Argumente, welche für die Hydrazonformel dieser Körper sprechen, vermehrt worden ist. Hierzu kommt noch, dass auch die Orthoamidoazokörper, wie im Folgenden gezeigt wird, ein Verhalten zeigen, das dafür spricht, dass sie Orthochinonderivate sind.

Phenoldisazobenzol.

Diese Verbindung, der die Formel $C_6H_3 \begin{matrix} \text{OH} \text{ (1)} \\ \text{N}_2 \cdot C_6H_5 \text{ (2)} \\ \text{N}_2 \cdot H_6H_5 \text{ (4)} \end{matrix}$ zugeschrieben wird, ist gleichzeitig Ortho- und Paraoxyazokörper. Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob sie sich in dem einen oder andern Sinne verhalte.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenoldisazobenzol und Phenylcyanat mit Benzol auf 170° trat Reaction ein. Das Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol, worin es in der Wärme leicht löslich ist, gereinigt. Es bildete kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 133—135°, die sich in Alkohol und Aether leicht lösten. Auffällig ist es, dass auch in diesem Falle das Additionsproduct mit Phenylcyanat nahezu denselben Schmelzpunkt hat, wie der Oxyazokörper selbst (Schmp. 131°). Die Analysen, die mit Präparaten von zwei verschiedenen Darstellungen herrührten, ergaben, dass ein Carbanilidophenoldisazobenzol, $C_6H_5.NH.CO.O.C_6H_3(N_2C_6H_5)_2$, vorlag.

I. 0.1 g Substanz gaben 15.5 ccm feuchten Stickstoff bei 22.5° und 722 mm Druck.

II. 0.118 g Substanz gaben 18.3 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{25}H_{19}N_5O_2$
	I.	II.	
N	16.67	16.66	16.63 pCt.

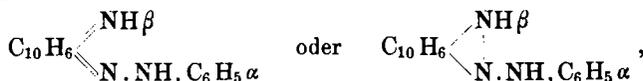
Die neue Verbindung geht bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in ein weisses Hydroproduct über, dessen nähere Untersuchung aber unterblieb.

Aus unseren Versuchen geht hervor, dass das Phenoldisazobenzol als *p*-Azoxykörper reagirt, ihm also wirklich die oben angegebene Formel zuzuschreiben ist.

II. Amidoazoverbindungen.

Während für die *p*-Amidoazoverbindungen keine triftigen Gründe vorliegen, denselben andere als die bisher üblichen Formeln zuzuertheilen, sind bei den *o*-Amidoazoverbindungen eine Reihe von Beobachtungen gemacht worden, welche gegen die bisherige Auffassung derselben zu sprechen scheinen. Neben die alte Constitutionsformel, nach welcher diese Körper Orthoamidsubstitutionsproducte von Azokörpern sind, ist auf Grund einer Reihe von neu aufgefundenen Reactionen, welche wir Zincke und seinen Schülern verdanken, eine zweite gestellt worden, nach welcher diese Körper als Derivate von Orthochinonen zu betrachten sind. Sie sollen sich von den Orthochinonen ableiten durch Ersatz des einen Chinonsauerstoffs durch den Imidrest, des anderen durch einen Hydrazonrest. So ist z. B. das Benzolazo- β -naphtylamin, dem man bis dahin die Formel

$C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2\beta \\ N_2.C_6H_5\alpha \end{cases}$ zuertheilt hatte, im Lichte der neuen Auffassung zu schreiben:



je nachdem, was für eine Vorstellung über die Constitution des β -Naphthochinons zu Grunde liegt.

Von den von Zincke aufgefundenen Reactionen der *o*-Amidoazokörper lassen sich namentlich zwei unter Annahme der Chinonformel viel besser interpretiren, als unter Annahme der alten Formel. Es ist dies erstens einmal das Verhalten dieser Amidoazokörper bei der Oxydation, wobei sie zwei Wasserstoffatome verlieren und in Pseudo-

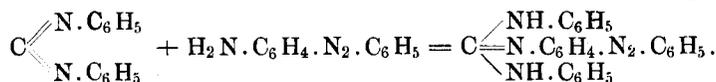
azimide, $X \begin{array}{c} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{array} N.Y$, übergehen. Die andere Reaction ist das merkwürdige Verhalten der Diazosalze, bei der Reduction beständige Diazo-

hydrüre, $X \begin{array}{c} N-NH \\ | \quad | \\ N-NY \end{array}$, zu liefern. In anderer Beziehung verhalten sich diese Diazosalze allerdings ganz normal, wie wenn sie von einer Base $X \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ N_2 \end{array} .Y$ derivirten.

Da die Orthoamidoazokörper im Sinne zweier verschiedener Formeln reagiren, so sind sie als tautomere Körper zu betrachten. Um ihre Constitution zu ergründen, haben wir die folgenden Versuche ausgeführt, welche so gewählt sind, dass die Möglichkeit von Umlagerungen so weit als thunlich ausgeschlossen ist.

1. Versuche mit Carbodiimiden.

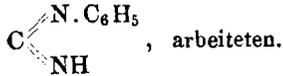
Die Carbodiimide haben die Eigenthümlichkeit, sich mit primären Amidon additionell zu Guanidinen zu vereinigen. Mit Imidoderivaten ist eine solche Reaction nicht möglich. Da es nun bei der Frage nach der Constitution der Amidoazokörper im Wesentlichen darauf hinauskommt, ob sie Amid- oder Imidderivate sind, schien uns die Einwirkung von Carbodiimiden ein geeigneter Weg, die Constitution festzustellen. Wenn z. B. das Amidoazobenzol die ihm gewöhnlich zugeschriebene Constitution $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$ wirklich besitzt, so müsste es z. B. mit Carbodiphenylimid in folgender Weise reagiren:



Es sollte das Benzolazotriphenylguanidin entstehen.

Indessen zeigte es sich, dass unter den von uns eingehaltenen Bedingungen eine solche Vereinigung nicht stattfand. Ob die beiden Componenten im molecularen Verhältniss in Benzollösung gekocht oder unter Druck erhitzt wurden, ob sie direct miteinander verschmolzen wurden, stets wurde eine glasige, rothbraun gefärbte Masse erhalten, die nicht krystallisirte und nach ihrem ganzen Verhalten ein Gemenge, keine Verbindung, war. Mit Benzolazo- β -Naphtylamin wurde kein besseres Resultat erzielt.

Wir haben sodann das Carbodiphenylimid durch Carbo-*p*-ditolylimid ersetzt, ohne indess einen besseren Erfolg zu haben. Ebensovienig erreichten wir eine Einwirkung, als wir mit Cyananilid,



Einen Schluss auf die Constitution der Amidoazokörper kann man aus diesen negativen Ergebnissen natürlich nicht ziehen. Die Anwendung der Carbodiimide zur Entscheidung zwischen Amid- und Imidformeln soll übrigens noch eingehender geprüft werden.

2. Amidoazokörper und Phenylecyanat.

a) Amidoazobenzol.

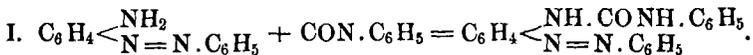
Obgleich das Amidoazobenzol wie die übrigen *p*-Amidoazokörper bisher allgemein als das, was sein Name ausdrückt, angesehen wurde, ist es doch nicht ausgeschlossen, ob ihm nicht vielleicht doch eine andere als die gewöhnliche Formel zukomme. Es könnte möglicherweise das Phenylhydrazon des Chinonimids sein, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$.

Die Einwirkung von Phenylecyanat konnte vielleicht zur Lösung dieser Frage beitragen.

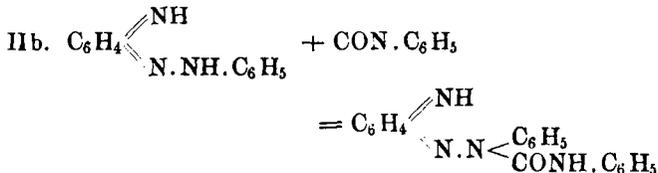
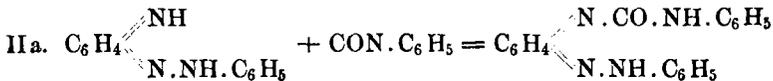
Es handelt sich um die Entscheidung zwischen den beiden Formeln



Unter Annahme der ersten Formel kann die Reaction mit einem Molekül Phenylecyanat nur in folgender Weise verlaufen:



Unter Annahme der zweiten Formel kann die Reaction in doppeltem Sinne vor sich gehen:



Man hat also zu entscheiden, welche von den drei möglichen Formeln dem Einwirkungsproduct von Amidoazobenzol und Phenylcyanat, dem Carbanilidoamidoazobenzol, zukommt.

Wird zu einer Lösung von Amidoazobenzol (1 Mol.) in Benzol Phenylcyanat (1 Mol.) hinzugegossen, so entsteht sofort ein orangegelber Niederschlag. Dieser wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die neue Verbindung bildete goldgelbe, durchsichtige Blättchen, die in heissem Alkohol leicht löslich, in Benzol fast unlöslich sind und bei 216° schmelzen. Sie war, wie aus der Analyse hervorging, durch Addition gleicher Moleküle entstanden und ist somit als Carbanilidoamidoazobenzol zu bezeichnen.

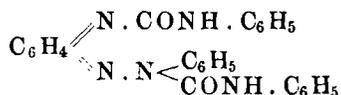
- I. 0.1962 g Substanz gaben 0.5169 g Kohlensäure und 0.0892 g Wasser.
 II. 0.1348 g Substanz gaben 22.1 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 720 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C ₁₉ H ₁₆ N ₄ O
	I.	II.	
C	71.85	—	72.15 pCt.
H	5.07	—	5.07 »
N	—	17.39	17.72 »

Die Substanz wurde der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure unterworfen. Hierbei wurde Anilin gebildet und eine weisse, krystallinische Substanz, die mit dem *p*-Amidodiphenylharnstoff, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle p$ identisch zu sein scheint.

Danach ist die Formel IIb zu verwerfen, denn ein so constituirter Körper musste bei der Reduction *p*-Phenylendiamin und Carbanilid liefern.

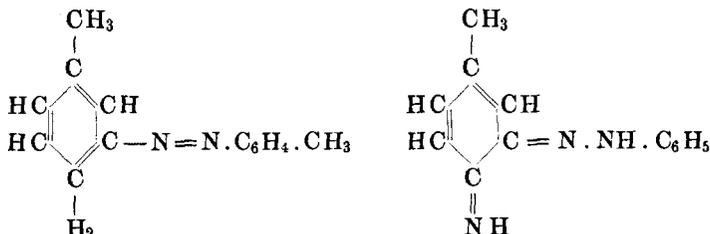
Um eine Entscheidung zwischen den Formeln I und IIa zu treffen, wurde versucht, ob das Carbanilidoamidoazobenzol noch mit einem zweiten Molekül Phenylcyanat reagiren könne. Dies ist nach Allem, was man über die Einwirkung dieses Körpers weiss, bei Formel I ausgeschlossen, ist aber die Constitution des Körpers durch die Formel IIa ausgedrückt, so kann möglicherweise noch ein Molekül Cyanat eintreten unter Bildung des Körpers



Der Versuch hat nun ergeben, dass das Carbanilidoamidoazobenzol mit Phenylcyanat nicht reagirt. Folglich ist kein Grund vorhanden, dem Körper die Formel I nicht zuzuschreiben. Er ist demnach als Benzolazodiphenylharnstoff, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ anzusehen. Dem Amidoazobenzol selbst kommt dann die alte Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ zu.

b) *o*-Amidoazotoluol.

Diese Verbindung gehört zu den Orthoamidoazokörpern. Ihre Constitution ist durch eine der beiden folgenden Formeln auszudrücken:



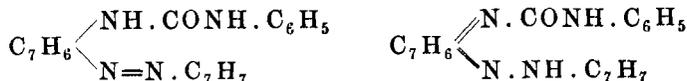
Die Einwirkung von Phenylecyanat auf die Benzollösung des Amidoazotoluols begann schon in der Kälte, durch kurzes Erwärmen wurde sie vollendet. Der braungelbe Niederschlag wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. So wurden drusenförmig angeordnete, goldgelbe, zugespitzte Nadelchen erhalten, welche bei 219° schmolzen und in heissem Alkohol ziemlich schwer, in Benzol fast gar nicht löslich waren. Der Körper war der Analyse zufolge Carbanilidoamidoazotoluol.

I. 0.202 g gaben 0.5434 g Kohlensäure und 0.1132 g Wasser.

II. 0.1075 g gaben 16 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 722 mm Druck.

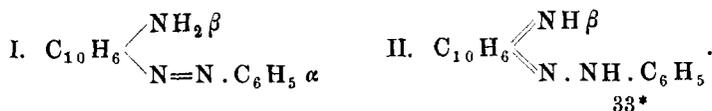
	Gefunden		Ber. für C ₂₁ H ₂₀ N ₄ O
	I.	II.	
C	73.36	—	73.25 pCt.
H	6.22	—	5.81 »
N	—	16.27	16.29 »

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde ein weisser Körper vom Schmelzpunkt 195° erhalten, der aller Wahrscheinlichkeit nach der noch nicht beschriebene Amidotolylphenylharnstoff, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, ist. Die Constitution des Carbanilidokörpers ist demnach durch eine der beiden folgenden Formeln gegeben:



c. Benzolazo-β-naphtylamin.

Dem Benzolazo-β-naphtylamin ist eine der beiden folgenden Formeln zuzuschreiben:



Die Einwirkung von Phenylcyanat auf diesen Körper erfolgt nicht so leicht, wie bei den oben besprochenen Amidoazokörpern. Man muss vielmehr äquivalente Mengen der beiden Körper mit Benzol einige Zeit auf ca. 125° erhitzen. So wird eine orangerothe Krystallmasse erhalten, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Benzol gereinigt wird. Die Verbindung bildet dann orangerothe, drusenförmig angeordnete Nadelchen, die bei 205° schmelzen. Die Analyse stimmt auf ein Additionsproduct $C_{23}H_{18}N_4O$.

0.12 g gaben 17.0 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}N_4O$
N	15.33	15.30 pCt.

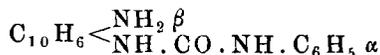
Wird der Körper mit Benzol im Rohr auf höhere Temperatur, etwa 170° erhitzt, so erleidet er totale Zersetzung. Neben dunklen Schmierem entsteht reichlich Diphenylharnstoff.

Als die Verbindung in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt wurde, entfärbte sich die Flüssigkeit rasch. Beim Eingiessen in Wasser schied sie einen weissen Niederschlag ab, während in der Lösung Anilin nachgewiesen werden konnte. Das weisse Reactionsproduct wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, verfilzten Nadelchen erhalten, welche bei 290° noch nicht schmolzen. Seiner Bildungsweise nach muss der Körper ein Amidonaphtylphenylharnstoff $C_{10}H_6 \begin{matrix} < NH_2 & \alpha \\ < NH & \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 & \beta \end{matrix}$ sein, wofür auch die Analyse sprach.

0.082 g gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 717 mm Druck.

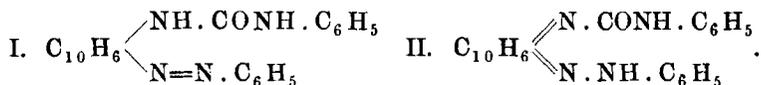
	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O$
N	14.99	15.17 pCt.

Einen Amidonaphtylphenylharnstoff haben Bamberger und Schieffelin¹⁾ durch Einwirkung von Phenylcyanat auf *o*-Naphtylen-diamin erhalten. Da derselbe als körniges Krystallpulver beschrieben wird, kann er mit dem von uns dargestellten Körper kaum identisch sein. Ihm muss daher wohl die Formel



zuertheilt werden.

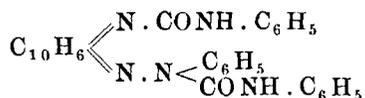
Der Verlauf der Reduction beweist, dass dem Carbanilidkörper eine der folgenden Formeln zugeschrieben werden muss:



¹⁾ Diese Berichte XXII, 1317.

Um eine Entscheidung zwischen beiden zu treffen, um also festzustellen, ob die Orthoamidoazokörper wirklich als solche oder aber als *o*-Chinonderivate zu betrachten sind, wurde folgender Versuch angestellt.

Benzolazo- β -naphthylamin wurde anstatt mit einem Molekül Phenylcyanat mit zwei Molekülen bei Gegenwart von Benzol auf 150° erhitzt. Eine Einwirkung beider Cyanatmoleküle war nur dann zu erwarten, wenn der Amidoazokörper ein Chinonderivat ist. Dann sollte eine Verbindung



entstehen.

Nach mehrstündigem Erhitzen fand sich in den Röhren reichliche Ausscheidung einer hellgelben, krystallinischen Masse nebst einer dunklen Flüssigkeit vor. Druck war fast garnicht wahrzunehmen. In derselben konnte Anilin nachgewiesen werden.

Aus dem festen Product liessen sich durch fractionirte Krystallisation aus Essigäther drei Körper isoliren. Der am schwersten lösliche war eine in gelben Nadelchen krystallisirende Substanz; ferner war Diphenylharnstoff vorhanden, sowie das oben beschriebene Monocarbanilidoprodukt $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$.

Der gelbe Körper wurde mehrmals aus Essigäther umkrystallisirt. So wurden lebhaft gelb gefärbte, verfilzte Nadelchen erhalten, welche bei 252° schmolzen und in Benzol schwer löslich waren. In concentrirter Schwefelsäure lösten sie sich mit rother Farbe. Bei der Analyse, die mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen vorgenommen wurde, zeigte es sich, dass die neue Verbindung nicht das erwartete Dicarbanilidoprodukt war, sondern, dass sie nach der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ zusammengesetzt ist.

- I. 0.1514 g gaben 0.4121 g Kohlensäure und 0.0566 g Wasser.
 II. 0.1148 g gaben 0.3135 g Kohlensäure und 0.0431 g Wasser.
 III. 0.1053 g gaben 14.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 739 mm Druck.
 IV. 0.1133 g gaben 15.7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 727 mm Druck.

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	74.23	74.48	—	—	74.72 pCt.
H	4.15	4.17	—	—	4.02 »
N	—	—	15.52	15.50	15.38 »

Die Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften. Concentrirte Salzsäure löst sie mit gelber Farbe, durch Ammoniak wird sie unverändert wieder ausgefällt. Wird sie mit concentrirter Salzsäure auf 160° erhitzt, so wird sie vollständig gespalten. Im Rohr war

sehr starker Druck vorhanden. Unter den Spaltungsproducten fanden sich ein Phenol, eine feste Base (β -Naphthylamin), aber kein Anilin vor.

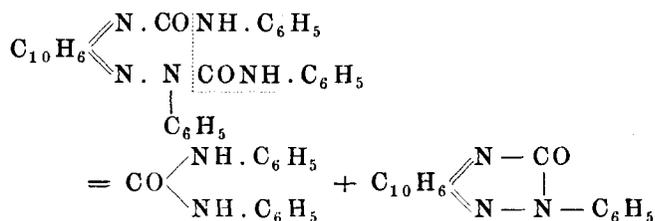
Vergleicht man die Formel $C_{17}H_{11}N_3O$ mit der des Benzolazo- β -naphthylamins, $C_{16}H_{13}N_3$, so findet man, dass im letzteren zwei Wasserstoffatome durch Carbonyl, Kohlenoxyd CO, ersetzt sind. Nimmt man für den Amidoazokörper die Formel I an, so muss das »Carbonyl-

benzolazo- β -naphthylamin«: $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N}=\text{CO} \\ \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ geschrieben werden, eine Formel, die sehr unwahrscheinlich ist und den basischen Charakter des Körpers nicht zu erklären vermag. Nimmt man hingegen die Chinonformel für das Benzolazo- β -naphthylamin an, so kann

man die Carbonylverbindung schreiben: $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N}-\text{CO} \\ \text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$,

statt welcher Formel man auch das Schema: $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N}-\text{CO} \\ \text{N}-\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

annehmen kann. Man hat also einen ringförmigen Complex, eine Art Triazin, wodurch der basische Charakter und die relative Beständigkeit gegen Säuren plausibel werden. Die Entstehung des Körpers dürfte wohl so vor sich gehen, dass zunächst ein Dicarbanilidokörper entsteht, der dann unter Abspaltung von Diphenylharnstoff in das Carbonylderivat übergeht:



Diphenylharnstoff fand sich thatsächlich unter den Reactionsproducten vor, doch kann derselbe zum Theil wenigstens von der Zersetzung des Monocarbanilidokörpers, der sich ja auch bei der Reaction bildet, herrühren. Wie oben mitgetheilt, ist Diphenylharnstoff eines der Zersetzungsproducte des Monokörpers.

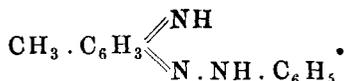
Die Spaltung der Carbonylverbindung beim Erhitzen mit Salzsäure erklärt sich so, dass erstere zunächst unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Benzolazo- β -naphthylamin zerfällt, welches letzteres dann in bekannter Weise in Stickstoff, Phenol und β -Naphthylamin gespalten wird.

Die Entstehung der Carbonylverbindung, welche bei Abschluss von umlagernden Agentien und bei nicht allzu hoher Temperatur vor

sich geht, scheint denn doch dafür zu sprechen, dass dem Benzolazo-

β -naphtylamin die Chinonformel $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown N \end{array} \cdot NH \cdot C_6H_5$ zukommt.

Dann muss man aber alle Orthoamidoazokörper als Chinonderivate auffassen. Das *o*-Amidoazotoluol ist zu schreiben:



3. Einwirkung von Benzaldehyd auf Orthoamidoazokörper.

Vor einigen Jahren hat Berju¹⁾ gefunden, dass Benzaldehyd mit Amidoazobenzol unter Wasseraustritt reagiert, unter Bildung eines Benzylidenamidoazobenzols, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N = CH \cdot C_6H_5$. Das Amidoazobenzol verhält sich also dabei, wie ein primäres Amin. Die Benzylidenverbindung beschreibt Berju als einen in bei 128° schmelzenden Blättchen krystallisirenden, orangegelben Körper, der beim Erhitzen mit Salzsäure in seine Componenten, Amidoazobenzol und Benzaldehyd zerfällt.

Wir haben nun untersucht, ob sich Orthoamidoazokörper in ähnlicher Weise gegen Benzaldehyd verhalten. Ist diese Reaction auch keine ganz einwurfsfreie für die Constitutionsbestimmung tautomerer Körper, weil das bei der Condensation sich abspaltende Wasser Umlagerung bewirken kann, so ist sie doch immerhin eine sehr glatte, so dass sie vielleicht doch einigen Aufschluss geben kann. Untersucht wurden *o*-Amidoazotoluol und Benzolazo- β -naphtylamin.

a. *o*-Amidoazotoluol.

Amidoazotoluol wurde in kaltes überschüssiges Benzaldehyd eingetragen, wobei es sich auflöste. Nach kurzer Zeit schied die Lösung Krystalle aus und nach einigen Stunden war die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgepresst und aus Weingeist krystallisirt. So wurden farblose, silberglänzende, drusenförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 220° erhalten. Die Analyse zeigte, dass sich gleiche Moleküle Aldehyd und Amidoazokörper unter Wasseraustritt vereinigt hatten, dass also Benzylidenamidoazotoluol entstanden war.

0.1143 g gaben 14.0 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 721 mm Druck.	
Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{19}N_2$
N 13.14	13.30 pCt.

Sehr auffällig war es, dass das Reactionsproduct ungefärbt war, während das Benzylidenamidoazobenzol orangegelb ist. Es schien

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1400.

daher zweifelhaft, ob die neue Verbindung wirklich Benzylidenamidoazotoluol, $C_6H_5 \cdot CH=N \cdot C_7H_6 \cdot N_2 C_7H_7$ sei. Die Untersuchung des analogen Derivats aus Benzolazo- β -naphthylamin hat wirklich ergeben, dass die Condensation von Benzaldehyd mit Orthoamidoazokörpern anders verläuft, als in der Parareihe.

b. Benzolazo- β -naphthylamin.

Dieser Körper reagirt durchaus nicht so leicht mit Benzaldehyd, als das Amidoazotoluol. Um eine Condensation zu erzielen, muss man ein mit etwas Alkohol versetztes Gemenge gleicher Moleküle von Aldehyd und Amidoazokörper einige Zeit auf 140° erhitzen. In den Röhren war eine weisse, krystallinische Masse vorhanden, die aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. So wurde ein schneeweisses, mikrokrySTALLINISCHES Product erhalten, das bei 193° schmolz und in Benzol und Aether schwer löslich war. Nach der Analyse lag Benzolazobenzyliden- β -naphthylamin, $C_{23}H_{17}N_2$ vor.

I. 0.1781 g gaben 0.535 g Kohlensäure und 0.0848 g Wasser.

II. 0.1462 g gaben 17.0 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{23}H_{17}N_2$
C	81.97	—	82.39 pCt.
H	5.28	—	5.07 »
N	—	12.59	12.54 »

Wir untersuchten das Verhalten des Körpers gegenüber Säuren. Die Benzylidenderivate primärer Amine werden durch Säuren sehr leicht in ihre Componenten gespalten, auch das Benzylidenamidoazobenzol erleidet beim Erhitzen mit Salzsäure einen ähnlichen Zerfall. Als der Körper $C_{23}H_{17}N_2$ mit Salzsäure gekocht wurde, konnte eine Regenerirung des Amidoazokörpers und Abspaltung von Bittermandelöl durchaus nicht beobachtet werden. Nun wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt. In dem Rohr fand sich, wenn die Temperatur nicht zu hoch gestiegen war, kein Druck vor. Sie enthielt eine weisse, krystallinische, Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. So wurde der Körper ganz weiss erhalten. Er erwies sich als chlorhaltig und besass den Schmelzpunkt 220° . Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{23}H_{18}ClN_3$.

I. 0.1642 g gaben 0.444 g Kohlensäure und 0.0712 g Wasser.

II. 0.1633 g gaben 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 710 mm Druck.

III. 0.2082 g gaben 0.0766 g Chlorsilber.

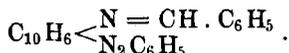
	Gefunden			Ber. für $C_{23}H_{18}ClN_3$
	I.	II.	III.	
C	73.74	—	—	74.36 pCt.
H	4.82	—	—	4.85 »
N	—	11.29	—	11.32 »
Cl	—	—	9.15	9.43 »

Die Analyse stimmte also auf das salzsaure Salz der Benzylidenverbindung, $C_{23}H_{17}N_3HCl$. Thatsächlich lag auch nichts Anderes vor. Als der chlorhaltige Körper mit Ammoniak übergossen wurde, ging er momentan in eine bei 193° schmelzende, chlorfreie Substanz über, die durch Schmelzpunkt und Analyse als die ursprüngliche Benzylidenverbindung erkannt wurde.

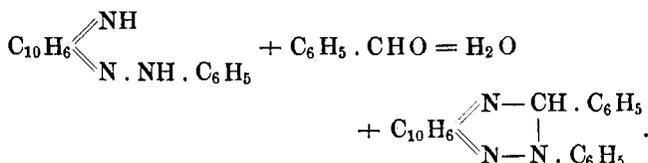
0.104 g gaben 11.7 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 733 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{17}N_3$
N 12.61	12.54 pCt.

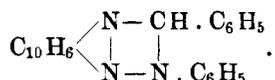
Aus diesem Verhalten folgt zweierlei: Erstens ist das Condensationsproduct $C_{23}H_{17}N_3$ ein Körper von ausgesprochen basischen Eigenschaften, da er mit Salzsäure ein Salz liefert, das sich unverändert aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Zum zweiten ist das Condensationsproduct eine äusserst beständige Verbindung, da es bis 150° mit Salzsäure erhitzt werden kann, ohne Benzaldehyd abzuspalten. Keine dieser Eigenschaften steht im Einklang mit der Formel:



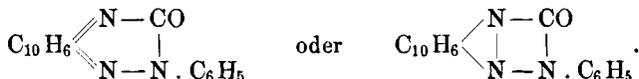
Man wird vielmehr anzunehmen haben, dass der Amidoazokörper im Sinne der Chinonformel reagirt, und dass der Eintritt des Benzaldehydrestes eine Ringschliessung zur Folge hat:



Das Benzylidenderivat kann auch formulirt werden:

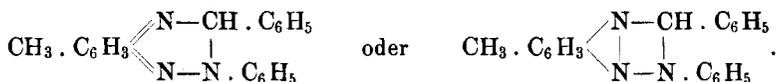


Die Verbindung steht in naher Beziehung zu der oben beschriebenen Carbonylverbindung:



Gleich diesem ist sie eine Art Triazin.

Das oben beschriebene Benzylidenamidoazotoluol wird ebenfalls einen derartigen Ring mit 3 Stickstoffatomen enthalten. Man muss es nach einer der folgenden Formeln schreiben:



Wenn die Reaction mit Benzaldehyd auch keine absolut unanfechtbare ist, so hat sie doch wieder das total verschiedene Verhalten der Orthoamidoazokörper gegenüber den Paraderivaten gezeigt. Die Wahrscheinlichkeit einer verschiedenartigen Constitution der beiden Körperklassen ist durch sie nur vergrößert worden.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

76. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber ein Nebenproduct der technischen Cocaïnsynthese.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die synthetische Darstellung von Cocaïn aus dem durch Spaltung der Cocaïnbasen nach unserem Verfahren gewonnenen Ecgonin liefert bekanntlich, weil man dabei von sehr reinem Ecgonin ausgehen kann, ein Cocaïn von vorzüglicher Reinheit. Bei der so technisch in grossem Maasstabe ausgeführten Cocaïndarstellung ist es uns indessen durch sorgfältige Aufarbeitung der Mutterlaugen vom synthetischen Cocaïn doch gelungen, ein in sehr kleiner Menge auftretendes neues Cocaïn zu isoliren. Unseren Analysenzahlen nach müssen wir dasselbe für ein Methylcocaïn ansehen. Allerdings liegen die hier für die Methylhomologen sich berechnenden Zahlen in vielen Fällen denen der Grundsubstanzen so nahe, dass sich bei manchen Bestimmungen auch noch an Isomerie denken liesse. Wir stützen daher unsere Anschauung von der Homologie der folgenden Verbindungen wesentlich auf die für die freie Base des neuen Cocaïns und des zugehörigen neuen Ecgonins ermittelten Kohlenstoffzahlen, bei denen die Differenz in der Zusammensetzung etwas besser zum Ausdruck kommt. Das neue Cocaïn entstammt offenbar einem dem Spaltungsecgonin in geringer Menge beigesellten homologen Methylecgonin, welches bei weiterer Verarbeitung zum Cocaïn alle Stadien des Processes in gleicher Weise wie das Ecgonin selbst durchmacht. Das Auftreten dieses Methylhomologen ist aber so spärlich, dass wir aus den Mutterlaugen einer grösseren Anzahl Kilo synthetischen Cocaïns nur etwa 50 g der neuen Verbindung zu isoliren vermochten. Dieser Umstand zwingt uns auch leider, unsere Untersuchung an dieser Stelle vorläufig abzubrechen.

Methylcocaïn, $C_{18}H_{23}NO_4$. Das Methylcocaïn wird aus seinen Salzlösungen durch kohlensaure Alkalien als in der Flüssigkeit nicht erstarrendes Oel abgeschieden. Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn nehmen es leicht auf und hinterlassen es beim Verdunsten ölig. Nach einiger Zeit,