

Figur vorgenommen, um festzustellen, ob die Knicke verschwinden würden, wenn eine andere Methode der Aufzeichnung angewandt wurde und wenn die experimentellen Werthe in verschiedenen Arten behandelt wurden. Die Depression wurde nach der Kubikwurzel der procentigen Zusammensetzung aufgezeichnet, damit die experimentellen Punkte durchweg nahezu in die gleiche Entfernung von einander gerückt würden, und die wellenförmige Gestalt der Figur wurde fast zum Verschwinden gebracht dadurch, dass diese Werthe von denen einer wellenförmigen parabolischen Curve abgezogen wurden. Die Untersuchung dieser Figur, deren nähere Beschreibung zu weit führen würde, hat noch eine weitere Bestätigung meiner früheren Schlussfolgerungen gebracht in Bezug auf das Vorhandensein von drei Knicken bei etwa 0.8, 3.8 und 8.0 Procent, da keine andre Darstellung, welche diese Knicke verwischte, oder welche andere Knicke an andere Punkte setzte, sich mit dem experimentellen Fehler im Einklang befand. Die Viercurvenzeichnung war die einzige, welche diese Bedingung erfüllte, u. z. harmonirte dieselbe genau mit diesem experimentellen Fehler. Wir sind daher, wie ich glaube, gezwungen, diese Zeichnung als die einzige berechnete Darstellung der Resultate anzuerkennen.

**192. Heinrich Goldschmidt und Alfred Pollak:
Untersuchungen über die Oxyazokörper.**

(Eingegangen am 28. März.)

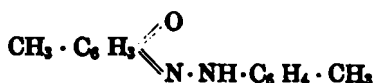
Vor einiger Zeit haben H. Goldschmidt und R. Brubacher¹⁾ über das Verhalten der Acylderivate der Oxyazokörper bei der Reduction berichtet. Dieselben hatten gefunden, dass die Acetyl- und Benzoylverbindungen mancher Oxyazokörper bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure Acetanilid resp. Benzanilid liefern, wodurch ein neuer Beweis für die Auffassung dieser Körper als Hydrazone von Chinonen erbracht war. Wir haben diese Untersuchung fortgesetzt und zunächst das Verhalten einiger anderer Oxyazoverbindungen geprüft. Des Weiteren haben wir uns mit Disazoverbindungen vom Typus des Phenoldisazobenzols beschäftigt und deren Constitution festgestellt. Ferner wurden verschiedene vom Resorcin derivirende Azokörper untersucht und endlich auch die Acylverbindungen des Benzolazoacetons.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2300.

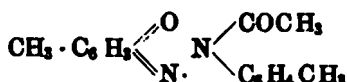
I. Monoazoverbindungen.

a) *p*-Toluolazo-*p*-kresol.

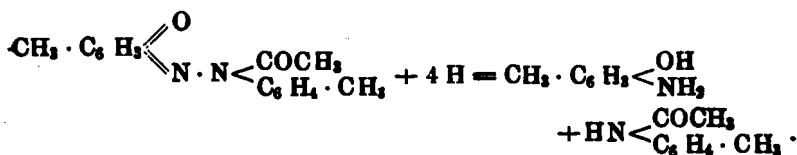
Das von Noelting und Kohn¹⁾ dargestellte *p*-Toluolazo-*p*-kresol, nach der neueren Auffassung



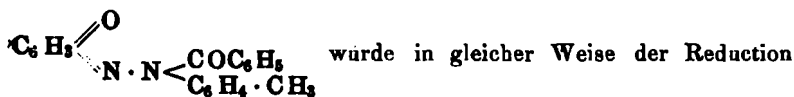
wurde in das gleichfalls schon bekannte Acetylderivat



übergeführt. Dieses wurde in alkoholischer Lösung in der Kälte der Einwirkung von Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure ausgesetzt. Die Lösung entfärbte sich sofort. Nach dem Abfiltriren vom Ueberschuss des Zinkstaubes wurde Wasser zugesetzt, wodurch nur eine geringe Trübung hervorgerufen wurde, ein Beweis, dass sich nicht eine Hydroazoverbindung gebildet hatte, sondern die Reduction gleich weiter gegangen war. Dann wurde verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, um das entstandene Amidokresol zu binden und die Mischung mit Aether ausgeschüttelt. In der ätherischen Lösung war eine grosse Menge von Acet-*p*-toluid enthalten, das durch die Krystallform und den Schmelzpunkt 147° identificirt wurde. Demnach war der Reductionsprocess gerade so, wie bei den Acetylderivaten anderer Orthooxyazokörper verlaufen:



Die Benzoylverbindung des *p*-Toluolazo-*p*-kresols, $\text{CH}_3 \cdot$



unterworfen. Hierbei zeigte es sich, dass bei kurzer Einwirkung der reducirenden Agentien ein Hydrazokörper entstand. Wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so schied sich in reichlicher Menge ein weisser Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren bei 144° unter Rothfärbung schmolz. Der Körper war aber nicht

¹⁾ Diese Berichte XVII, 354.

eine Hydrazoverbindung, denn bei der Analyse wurde ein geringerer Stickstoffgehalt gefunden, als sich für den Körper $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$

$\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$

COC_6H_5

berechnete (7.87 und 7.48 pCt. statt 8.43 pCt). Wahr-

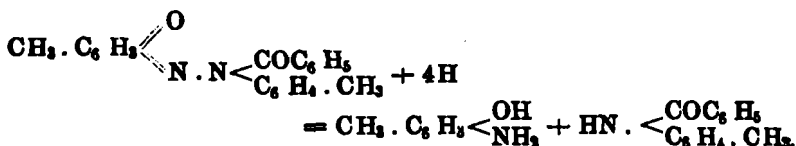
scheinlich war der Substanz Benzoyl-*p*-toluid (Stickstoffgehalt 6.63 pCt.) beigemischt.

Liessen wir die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure längere Zeit andauern, so wurde die vollständige Reduction des Benzoylkörpers erzielt. Durch Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit wurde eine weisse Krystallmasse ausgeschieden, welche aus Alkohol umkrystallisirt, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 158° bildete. Durch diese Eigenschaften und die Analyse wurde der Körper als Benz-*p*-toluid erkannt.

0.1018 g gaben 6.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$
N	6.84	6.63 pCt.

Demnach war auch hier die Reduction nach der Gleichung



verlaufen. Die Benzoylverbindung des *p*-Toluolazo-*p*-kresols lässt sich, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, durch Zinkstaub und Essigsäure vollständig spalten, das analoge Derivat des Benzolazo-*p*-kresols hingegen giebt, wie Goldschmidt und Brubacher l. c. gefunden haben, bei dieser Reaction nur den Hydrazokörper.

b) *p*-Chlorbenzolazo-*p*-kresol.

Diese Verbindung, der die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{Cl} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ zuzuschreiben ist, wurde durch Einwirkung von *p*-Chlordiazobenzolchlorid (aus *p*-Chloranilin bereitet) auf eine alkalische Lösung von *p*-Kresol gewonnen. Sie scheidet sich als rothbrauner Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt wird. Im reinen Zustand bildet sie lange, orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt $151-152^\circ$.

I. 0.1812 g gaben 0.1506 g Chlorsilber.

II. 0.1352 g gaben 14 cc feuchten Stickstoff bei 14° und 715 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ O
	I.	II.	
Cl	14.42	—	14.40 pCt.
N	—	11.44	11.36 „

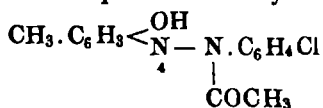
Die Acetylverbindung, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{matrix}$ entsteht

beim Kochen des Oxyazokörpers mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol, worin sie nicht allzuleicht löslich ist, in langen rothgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 118—119°.

0.1208 g gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ O ₂
N	9.70	9.71 pCt.

Dieser Acetylkörper lässt sich unter gewissen Bedingungen leicht durch Zinkstaub und Essigsäure in einen Hydrazokörper überführen, ein Verhalten, das bei den bis jetzt untersuchten Acetyl-*o*-Oxyazokörpern nicht beobachtet wurde. Man muss zu dem Zweck die alkoholische Lösung gut kühlen und nur soviel Essigsäure zufügen, dass gerade Entfärbung eintritt. Dann filtrirt man die Flüssigkeit in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäss und fällt unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure mit Wasser. Der sich ausscheidende weisse Niederschlag wird rasch abgesaugt und nach dem Trocknen auf Thonplatten aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. So werden farblose, lange, vierseitige Prismen erhalten, welche in Aether, Benzol und heissem Ligroïn löslich sind und bei 99° unter Rothfärbung schmelzen. Der Körper ist der Analyse nach Acetyl-*p*-chlorbenzolhydrazo-*p*-kresol,



I. 0.1524 g gaben 0.3464 g Kohlensäure und 0.074 g Wasser.

II. 0.1496 g gaben 13.0 ccm feuchten Stickstoff bei 11.5° und 710 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂
	I.	II.	
C	61.98	—	61.96 pCt.
H	5.39	—	5.16 „
N	—	9.60	9.64 „

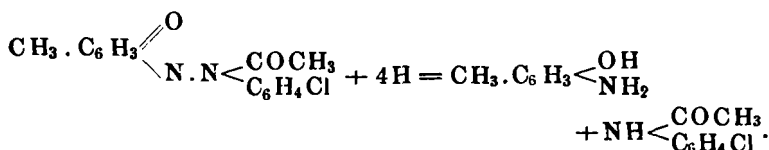
Der Hydrazokörper ist in Alkalien ebensowenig löslich, als die analogen, aus Acetyl-*p*-Oxyazokörpern entstehenden Verbindungen, welche Goldschmidt und Brubacher l. c. beschrieben haben. Lässt man den Körper einige Zeit mit starker Natronlauge in Berührung, so färbt sich diese gelb. Es tritt hierbei eine Abspaltung der Acetylgruppe und Regenerirung des ursprünglichen Oxyazokörpers ein.

Die Reduction des Acetyl-*p*-chlorbenzolazo-*p*-kresols lässt sich aber bis zur Spaltung des Moleküls in zwei Theile weiter führen, wenn man die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf die alkoholische Lösung längere Zeit fortsetzt. Dann wird die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wobei nur eine schwache Trübung entsteht. Zieht man die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Mischung mit Aether aus, so hinterbleiben nach dem Verdunsten des Aethers Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 171° schmelzen. Acet-*p*-chloranidid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{Cl} \text{ (1)} \\ \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \text{ (4)} \end{matrix}$ schmilzt nach Beilstein und Kurbatow ¹⁾ bei 172.5°. Die Analyse bestätigte das Vorliegen dieser Verbindung.

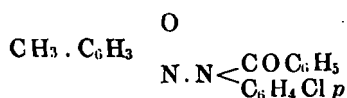
0.1418 g gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 718 mm Druck.

Gefunden		Ber. für C_8H_8ClNO
N	8.29	8.26 pCt.

Beim Kochen des Körpers mit alkoholischem Kali trat Spaltung in Essigsäure und *p*-Chloranilin ein, welches letzteres durch den Schmelzpunkt identificirt wurde. Demnach ist an dem Vorliegen von Acet-*p*-chloranilid nicht zu zweifeln. Die Spaltung des acetylrten Oxyazokörpers ist demnach wieder nach der Gleichung verlaufen:



Das Benzoyl-*p*-chlorbenzolazo-*p*-kresol,



entsteht beim anhaltenden Kochen einer Benzollösung des Oxyazokörpers mit Benzoylchlorid. Zur Reinigung wurde das so gewonnene Rohproduct in Benzol gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Es bildet grosse, orangegelbe Prismen, die in Benzol leicht, in Alkohol und Ligroin schwer löslich sind und bei 115° schmelzen.

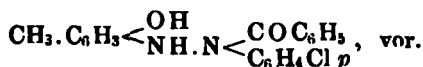
0.1986 g gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 709 mm Druck.

Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{15}ClN_2O_2$
N	7.95	8.01 pCt.

Bei der Reduction, die man der Schwerlöslichkeit des Reductionsproductes wegen vortheilhaft in einer stark verdünnten Lösung vornimmt, bildet sich ein Körper, der sich aus der Benzollösung auf

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 98.

Ligroinzusatz in farblosen Nadeln ausscheidet. Er ist in Alkohol und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 172° unter Rothfärbung. Der Analyse zufolge liegt ein Hydrazokörper,



0.2282 g gaben 16 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2$
N	7.84	7.94 pCt.

Eine weitere Reduction, die zum Benz-*p*-chloranilid,



hätte führen sollen, erwies sich als undurchführbar. Diese Benzoylverbindung erhält sich also ebenso, wie das Benzoylbenzolazo-*p*-kresol, dessen Reduction auch nur bis zum Hydrazokörper führte.

c) *m*-Chlorbenzolazo-*p*-kresol.

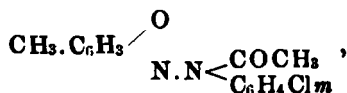
Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von *m*-Chlordiazobenzolchlorid (aus *m*-Chloranilin) auf eine stark alkalische Lösung von *p*-Kresol bereitet. Der Oxyazokörper fiel zum Theil als rothbrauner Niederschlag aus, zum Theil blieb er in der Lauge gelöst und konnte daraus durch Neutralisiren mit Essigsäure gewonnen werden. Aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt er in langen, orangeröthen, büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 103°. Er ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in kaltem Ligroin schwer löslich. Durch die Analyse wurde das Vorliegen der Verbindung



- I. 0.1008 g gaben 0.0576 g Chlorsilber.
 II. 0.1944 g gaben 0.1126 g Chlorsilber.
 III. 0.1046 g gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 712 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$
Cl	14.13	14.34	—	14.40 pCt.
N	—	—	11.20	11.36 „

Das Acetyl-*m*-chlorbenzolazo-*p*-kresol,



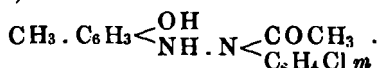
entsteht aus dem Oxyazokörper durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Das aus heissem Weingeist umkrystallisirte Product bildet orangegelbe Prismen vom Schmelzpunkt

73—74°. Es löst sich in Benzol und Aether schon in der Kälte leicht auf, in Alkohol und Ligroin erst in der Wärme.

0.1892 g gaben 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ O ₂
N	9.62	9.71 pCt.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht zunächst ein Hydrazokörper, offenbar von der Formel



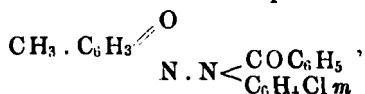
Derselbe krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, welche unter Rothfärbung bei 92° schmelzen und ist sehr veränderlicher Natur. Lässt man die Einwirkung des Reductionsmittels länger andauern, so findet Spaltung des Moleküls statt. Man erhält eine bei 75° schmelzende Substanz, welche sich durch die Analyse als Acet-*m*-chloranilid, NH $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{COCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{array} m$, erwies. Für diese Verbindung findet sich der Schmelzpunkt 72.5° angegeben.

0.0996 g gaben 7.3 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₈ ClNO
N	8.24	8.26 pCt.

Demnach verläuft die Reduction des Acetyl-*m*-chlorbenzolazo-*p*-kresols ebenso, wie die der Acetylderivate der übrigen Orthooxyazokörper.

Das Benzoyl-*m*-chlorbenzolazo-*p*-kresol,



wird durch anhaltendes Kochen des in Benzol gelösten Oxyazokörpers mit Benzoylchlorid erhalten. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in orangerothern, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 90°, welche in Benzol und Aether schon in der Kälte, in Alkohol und Ligroin in der Wärme löslich sind.

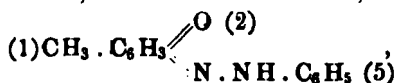
0.1554 g gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₂₀ H ₁₅ ClN ₂ O ₂
N	7.98	8.01 pCt.

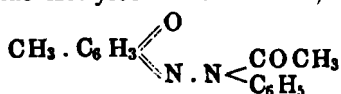
Die Reduction der Benzoylverbindung ergab ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Product, das bei 127—128° unter Rothfärbung schmolz. Es war indessen, wie aus den Analysen hervorging, nicht der reine Hydrazokörper, sondern wahrscheinlich ein Gemenge desselben mit Benz-*m*-chloranilid. (N gef. 7.12 u. 7.36 pCt.; ber. für den Hydrazokörper 7.94 pCt., für Benzchloranilid 6.05 pCt.) Es gelang nicht, die Hydrazoverbindung rein zu erhalten. Weitere Versuche haben wir mit der Benzoylverbindung nicht angestellt.

d) Benzolazo-*o*-kresol.

Im Anschluss an die eben besprochenen Oxyazokörper, die sämtlich der Orthoreihe angehören, nach der neueren Ansicht also als Hydrazone von Orthochinonen zu betrachten sind, haben wir noch ein Glied der Parareihe, das Benzolazo-*o*-kresol,



in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Das von Noelting und Kohn ¹⁾ beschriebene Acetylbenzolazo-*o*-kresol,



wurde in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt. Auch hier trat sofortige Entfärbung der Flüssigkeit ein. Bei Wasserzusatz schied sich ein weisser Körper aus, der aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisirt wurde. So resultirten farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 88—89°. Das Reductionsproduct war, wie aus den Analysen hervorging, Acetylbenzolhydrazo-*o*-kresol,



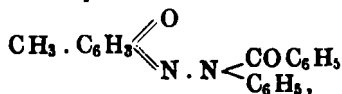
I. 0.217 g gaben 0.5604 g Kohlensäure und 0.1272 g Wasser.

II. 0.1054 g gaben 10.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 724 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂
	I.	II.	
C	70.43	—	70.31 pCt.
H	6.51	—	6.25 >
N	—	11.06	10.94 >

Der Körper färbt sich beim Liegen an der Luft gelblich, besonders schnell im feuchten Zustande. In Alkalien ist er unlöslich. Bei längerer Einwirkung alkalischer Flüssigkeiten wird er unter Regenerirung von Benzolazo-*o*-kresol zersetzt. Versuche, das Acetylbenzolazo-*o*-kresol durch längere Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure in Amido-kresol und Acetanilid zu spalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultat.

Das Benzoylbenzolazo-*o*-kresol,

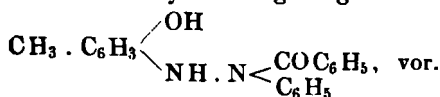


wurde gleichfalls in der mehrfach beschriebenen Weise der Reduction unterworfen. Hierbei entstand ein Hydrazokörper, der aus der Lösung

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 364.

in heissem Benzol durch Ligroin in Form von farblosen, büschelförmig gruppirtten Nadeln ausgeschieden wird. Schmelzpunkt 142°:

Der Analyse zufolge lag das Benzoylbenzolhydrazo-*o*-kresol,



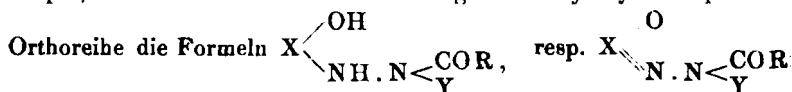
0.1624 g gaben 13 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 727 mm Druck.

Gefunden	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂
N 8.92	8.81 pCt.

Eine Spaltung der Benzoylverbindung in Amidokresol und Benz-anilid liess sich nicht bewerkstelligen.

Die Acetylderivate des Benzolazo-*o*-kresols verhalten sich also bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure gerade so, wie die übrigen, in dieser Hinsicht untersuchten acetylirten und benzoylirten Oxazokörper der Parareihe. Sie addiren zwei Wasserstoffatome, besitzen aber nicht die Fähigkeit, durch weitere Aufnahme von Wasserstoff in Amidophenol und ein Anilid zu zerfallen.

Zwischen den Hydrazoverbindungen der acetylirten Oxyazokörper der Ortho- und der Parareihe besteht der Unterschied, dass erstere sich mit wenigen Ausnahmen durch Zinkstaub und Essigsäure weiter reduciren lassen unter Bildung eines Amidophenols und eines Anilids, letztere hingegen nicht. Sonst aber zeigen sie in ihrem Verhalten solche Aehnlichkeit, dass es unberechtigt wäre, ihnen eine verschiedenartige Constitution zuzuschreiben. Da nun für die acylirten Hydrazokörper, sowie die ihnen zu Grunde liegenden Acyloxyazokörper der



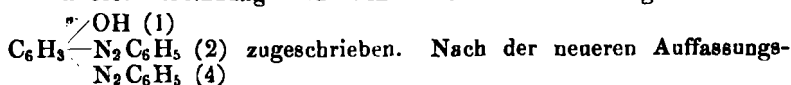
nachgewiesen sind, so müssen auch die analogen Paraderivate gleichartig constituirt sein.

II. Monoxydisazoverbindungen.

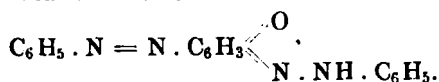
Der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse ist das

Phenoldisazobenzol.

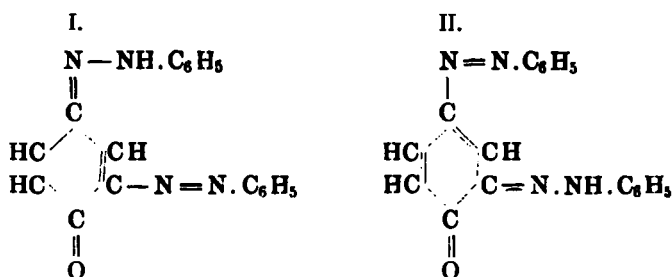
Dieser Verbindung wird nach der älteren Auffassung die Formel



weise wäre sie als ein Chinonhydrazon zu betrachten, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Benzolazogruppe, C₆H₅ · N=N—, substituiert ist. Man hätte demnach zu schreiben:



Nun ist aber noch zu entscheiden, ob ein Para- oder ein Orthochinonderivat vorliegt, wie dies die folgenden Formeln ausdrücken:

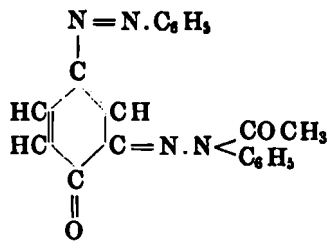


Für Formel I sprach die Entstehung des Körpers aus Oxyazobenzol, einem Derivat des Parachinons, gegen dieselbe das Zurücktreten des Säurecharakters gegenüber der ausgeprägt säureartigen Natur der Paraoxyazokörper. Das Verhalten des Phenoldisazobenzols gegen Alkalien liess vielmehr Formel II als die wahrscheinlichere erscheinen. Sind doch Orthooxyazokörper stets weit schwächere Säuren, als die analogen Paraverbindungen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Phenoldisazobenzol zunächst in die schon bekannte Acetylverbindung¹⁾ verwandelt und diese in alkoholischer Lösung reducirt. Die Reduction dieser Acetyldisazoverbindung geht ebenso, wie die der nachher zu besprechenden, weit besser vor sich, wenn man statt Zinkstaub und Essigsäure Zinkstaub und etwas verdünnte Schwefelsäure anwendet und eventuell, wenn der Process langsam verläuft, die Mischung erwärmt. Die Flüssigkeit wird nach erfolgter Entfärbung in Wasser gegossen, worauf man noch etwas Schwefelsäure hinzufügt und die schwach getrübe Mischung mit Aether ausschüttelt. Als Acetylphenoldisazobenzol in dieser Weise behandelt wurde, hinterblieb nach dem Eindunsten des ätherischen Extractes in reichlicher Menge ein krystallisirter Körper, der sich nach erfolgter Reinigung durch Sublimation durch Schmelzpunkt und Krystallform als Acetanilid zu erkennen gab. In der sauren Flüssigkeit waren Anilin und Diamidophenol, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{OH} (1) \\ -\text{NH}_2 (2) \\ \text{NH}_2 (4) \end{cases}$, enthalten.

Demnach schliesst sich das Acetylphenoldisazobenzol in seinem Verhalten den acetylrten Orthooxyazokörpern an. Man könnte demnach die Formel der Verbindung folgendermaassen schreiben:

¹⁾ Noelting und Kohn, diese Berichte XVII, 369.



Dem Phenoldisazobenzol selbst wäre dann die Formel II zuzuertheilen. Diese Beweisführung ist indessen nicht einwurfsfrei. Man kann dagegen einwenden, dass ein benzolazosubstituirtes Parachinonhydrazonderivat sich bei der Reduction anders verhalten könne, als ein nichtsubstituirtes, und gleich den Orthochinonkörpern gespalten werde. Indessen ist die hier angegebene Orthochinonformel doch die richtige, wie aus weiteren Versuchen hervorging. Bevor wir aber diese beschreiben, sei noch ein weiterer gleichartig substituirtes Disazokörper, das

Phenoldisazo-*p*-toluol,

beschrieben. Diese Verbindung, nach der bisherigen Schreibweise

$\text{C}_6\text{H}_5 \begin{cases} \text{OH} \text{ (1)} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \text{p} \text{ (2)} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \text{p} \text{ (4)} \end{cases}$
 wird bei der Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid auf eine alkalische Lösung von *p*-Toluolazophenol,

erhalten. Der ausfallende rothbraune

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{O} \text{ (1)} \\ \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \text{p} \text{ (4)} \end{cases}$
 Niederschlag wird aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt. So werden gelbbraune Warzen vom Schmelzpunkt 170° gewonnen, welche in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich sind.

0.1486 g gaben 22.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O
N	16.60	16.97 pCt.

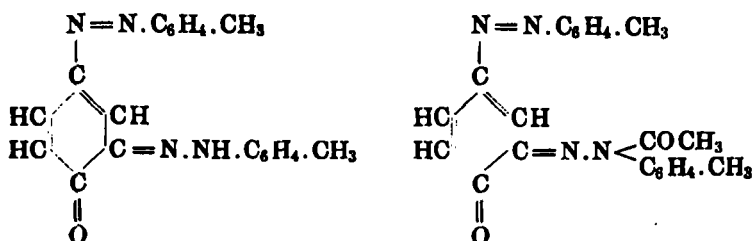
Die Acetylverbindung wurde durch Kochen des Disazokörpers mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat bereitet. Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper bildet gelbbraune Tafeln vom Schmelzpunkt 128°.

0.1064 g gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 720 mm Druck.

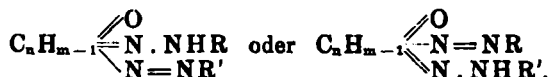
	Gefunden	Ber. für C ₂₂ H ₂₀ N ₄ O ₂
N	15.10	15.05 pCt.

Die Reduction des Acetylphenoldisazo-*p*-toluols, die in der oben beschriebenen Art und Weise ausgeführt wurde, ergab reichlich Acet-*p*-toluid, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \text{NHCOCH}_3 \text{ (4)} \end{array}$. Die Formeln des Phenoldisazo-

p-toluols und seiner Acetylverbindung sind auf Grund der im Folgenden mitgetheilten Beweisführung zu schreiben:



Die Beweisführung, deren wir uns zur Feststellung der Constitution der Phenoldisazokörper bedienen, beruhte auf folgender Ueberlegung: Wenn man auf einen Paraoxyazokörper, $\text{C}_n\text{H}_m \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{N} \cdot \text{NHR} \end{array}$, ein Diazosalz, $\text{R}' - \text{N} = \text{N} - \text{Cl}$, einwirken lässt, so muss man zu einer Disazoverbindung gelangen, in welcher das neu eintretende Radical R' durch zwei Stickstoffatome mit dem zum Sauerstoff benachbarten Kohlenstoffatom verknüpft ist. Seine Constitution wird durch eine der beiden Formeln



Im ersten Fall hat man es mit einem Parachinonderivat, im zweiten mit einem Orthochinonderivat zu thun. Wird der Disazokörper erst acetylirt und dann reducirt, so muss man im ersten Fall die Acetylverbindung $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NHR}$, im zweiten Fall die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NHR}'$ erhalten. Auf diese Weise ist eine Entscheidung zwischen der Para- und der Orthochinonformel möglich.

Um diesen Gedanken zu realisiren, gingen wir vom Oxyazobenzol aus und liessen auf dessen Lösung in Natronlauge *p*-Diazotoluolchlorid einwirken. So gelangten wir zu dem schon von Griess¹⁾ beschriebenen

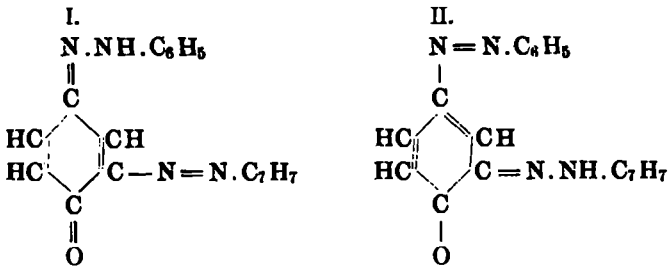
Phenoldisazo-*p*-benzol-*o*-toluol,²⁾

nach der alten Auffassung, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OH} \text{ (1)} \\ \backslash \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \text{ (2)} \\ \backslash \\ \text{N}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \text{ (4)} \end{array}$. Nach der neuen

Betrachtungsweise der Oxyazokörper kommt der Verbindung eine der folgenden Formeln zu:

¹⁾ Diese Berichte IX, 628.

²⁾ Die Bezeichnung *o*- bezieht sich nur auf die Stellung des Tolyrestes zum Sauerstoff.



Griess beschreibt den Körper als kleine braungelbe Wärczchen vom Schmelzpunkt 110° . Wir erhielten ihn nach häufigem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig bei 121° schmelzend. Das bei 110° schmelzende Product ist nicht rein, sondern enthält noch unangegriffenes Oxyazobenzol, was Griess dadurch nicht wahrnahm, dass er nur eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, nicht aber eine Stickstoffbestimmung ausführte. Nun differiren aber die beiden Körper im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt so wenig, dass das Vorliegen eines Gemenges sich durch die Analyse nicht zu erkennen giebt (für den Disazokörper berechnet 72.15 pCt. Kohlenstoff, 5.06 pCt. Wasserstoff; für Oxyazobenzol berechnet 72.72 pCt. Kohlenstoff, 5.05 pCt. Wasserstoff; Griess fand 72.33 pCt. Kohlenstoff und 5.49 pCt. Wasserstoff).

Die Stickstoffbestimmung des bei 121° schmelzenden Präparates gab folgendes Resultat:

0.1054 g gaben 17.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21.5° und 723 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$
N 17.70	17.72	14.14 pCt.

Bei 110° schmelzende Präparate gaben stets einen beträchtlich niedrigeren Stickstoffgehalt. Die Beimengung von Oxyazobenzol wurde direct nachgewiesen, indem dieser Körper aus den Mutterlaugen der Krystallisation aus Eisessig isolirt werden konnte.

Das Acetylphenoldisazo-*p*-benzol-*o*-toluol wurde durch Kochen des reinen Disazokörpers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen. Durch Umkrystallisiren des mit Wasser ausgefüllten Rohproducts erhält man es in Form von gelben Prismen vom Schmelzpunkt 92° .

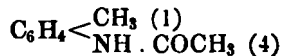
I. 0.1676 g gaben 23.7 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 726 mm Druck.

II. 0.1432 g gaben 21.1 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 718 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$
I. II.	
N 15.30 15.57	15.64 pCt.

Die Reduction dieser Verbindung erfolgte in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure und unter schwachem Erwärmen. Nach dem Verdünnen der filtrirten

Lösung mit Wasser und etwas Schwefelsäure wurde mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine in farblosen Prismen krystallisirende Substanz zurück, die durch Umkrystallisiren und Sublimiren gereinigt wurde. So wurde eine bei 147° schmelzende Verbindung gewonnen, die sich als Acet-*p*-toluid,



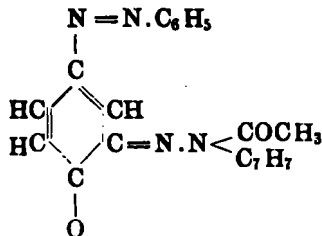
erwies.

0.1098 g gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 27° und 720 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$
N 9.10	9.39 pCt.

Um nachzuweisen, dass dem Acetoluid nicht vielleicht auch Acetanilid in geringen Mengen beigemischt sei, wurde das Rohproduct durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck gespalten und das hierbei gewonnene *p*-Toluidin auf einen Anilingehalt geprüft. Ein solcher konnte aber nicht aufgefunden werden.

Das Auftreten von Acet-*p*-toluid als Spaltungsproduct beweist unzweideutig, dass die Acetylgruppe neben den in der Orthostellung zum Sauerstoffatom befindlichen *p*-Tolylrest getreten ist. Dort muss sich in dem Disazokörper ein Wasserstoffatom befunden haben. Das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 92° ist zu formuliren:



für das Phenoldisazo-*p*-benzol-*o*-toluol selbst folgt dann die oben unter II angeführte Formel. Es ist also ein Orthochinonderivat, und man kann daraus schon den Schluss ziehen, dass auch das Phenoldisazobenzol und alle analogen Verbindungen Abkömmlinge von Orthochinonen sind. Dass diese Verallgemeinerung berechtigt ist, geht aus den folgenden Versuchen hervor.

Phenoldisazo-*o*-benzol-*p*-toluol.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Körpers war das

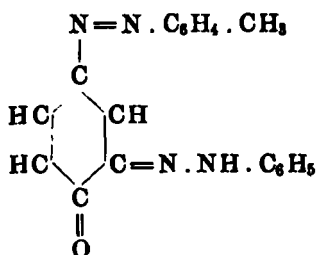
p-Toluolazophenol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{O} & (1) \\ \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 & (4) \end{cases}$ Auf die Lösung

desselben in Natronlauge liessen wir die berechnete Menge Diazobenzolchlorid einwirken.

Der sich ausscheidende Disazokörper wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. So wurde er in braungelben, kugelig angeordneten Kryställchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 115 bis 116°.

0.1118 g gaben 18.1 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.		
	Gefunden	Ber. für C ₁₉ H ₁₆ N ₄ O
N	17.36	17.72 pCt.

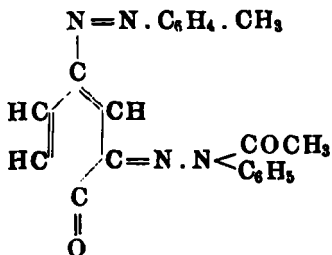
Die Constitution des Körpers wird nach seiner Bildungswiese, sowie nach dem Verlauf der Reduction des Acetylderivats durch folgende Formel ausgedrückt:



Die Acetylverbindung wird erhalten, wenn man den Disazokörper mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat kocht. Sie krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 130°.

0.1294 g gaben 19 ccm feuchten Stickstoff bei 22,5° und 718.5 mm Druck.		
	Gefunden	Ber. für C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₂
N	15.65	15.64 pCt.

Bei der Reduction der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Schwefelsäure entsteht Acetanilid. Demnach kommt dem Acetylkörper die Formel



zu, woraus die oben angegebene Formel für das Phenoldisazo-*o*-benzol-*p*-toluol folgt. Auch in diesem Fall hat es sich also bestätigt, dass die Glieder dieser Klasse von Disazoverbindungen vom Orthochinon deriviren.

α -Naphtholdisazo-*p*-benzol-*o*-toluol.

Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von α -Naphtholazobenzol mit einer Lösung von *p*-Diazotoluolchlorid entsteht ein dunkel gefärbter Niederschlag, der ein Gemenge des Disazokörpers mit unangegriffenem Ausgangsmaterial ist. Der Disazokörper wurde auf verschiedene Weise zu isoliren versucht, doch gelang es nicht, ihn durch Umkrystallisiren aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln, sowie durch Extraction mit Barytwasser rein zu erhalten. Die Analysen gaben stets einen beträchtlich niedrigeren Stickstoffgehalt, als die Formel $C_{23}H_{18}N_4O$ verlangte. Am reinsten wurde die Verbindung noch erhalten, wenn die Acetylverbindung, die grössere Tendenz zum Krystallisiren zeigt, durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift und das Verseifungsproduct aus Alkohol umkrystallisirt wurde. So gereinigt bildet der Körper rothbraune Nadelchen vom Schmelzpunkt 165° , welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe lösen.

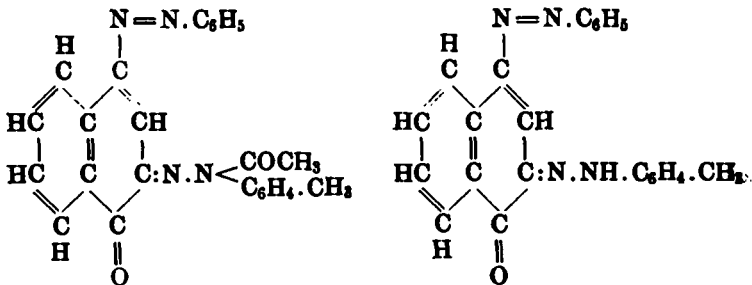
Die aus dem unreinen Disazokörper mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnene Acetylverbindung wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 150° .

0.1016 g gaben 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{20}N_4O_2$
N	13.30	13.72 pCt.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure resultirte Acet-*p*-toluid, das an dem Schmelzpunkt 147° und der charakteristischen Krystallform erkannt wurde.

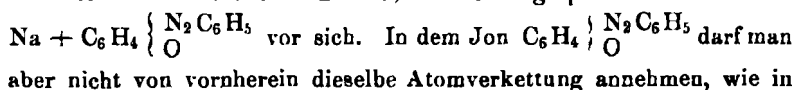
Daraus folgten für die Acetylverbindung, sowie den Disazokörper selbst die folgenden Formeln:



So hat also auch in diesem Falle der Versuch entschieden, dass derartige Disazokörper von Orthochinonen deriviren.

¹⁾ Noelting und Grandmougin, diese Berichte XXIV, 1592.

Dies Resultat erscheint auf dem ersten Blick befremdlich, wenn man bedenkt, dass die hier beschriebenen Phenoldisazokörper aus Paraoxyazoverbindungen, also Parachinonderivaten, erhalten werden. Dagegen ist aber einzuwenden, dass auch aus Orthooxyazokörpern solche Disazokörper erhältlich sind. Wir verweisen auf das α -Naphtholdisazobenzol, das nicht nur aus α -Naphtholazobenzol, sondern auch aus dem β -Phenylhydrazon des β -Naphthochinons, also einer Orthooxyazo-Verbindung erhältlich ist¹⁾. Wären die Disazokörper Abkömmlinge von Parachinonen, so müsste bei dieser Bildungsweise ebenfalls eine Verschiebung der Bindungen angenommen werden. Man sieht daraus, dass man bei solchen Reactionen nicht von der Constitution des Ausgangskörpers auf die des Reactionsproductes schliessen kann. Bei der Umsetzung sind eben die Oxyazokörper nicht als solche vorhanden, sondern in alkalischen Flüssigkeiten gelöst, also als electrolytisch dissociirte Alkalisalze. Wenn man Oxyazobenzol in Natronlauge löst, so hat man in diesem Zustand, wie besondere Versuche ergeben haben und wie auch vorauszusetzen war, das Salz gespalten in die Ionen



aber nicht von vornherein dieselbe Atomverketzung annehmen, wie in der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \end{array}$. Vielmehr werden wohl in dem

Jon die Atome in einem Zustand anzunehmen sein, der es ihnen ermöglicht, sich je nach der Natur des die freie Valenz absättigenden Radicals verschiedenartig anzuordnen. Tritt doch in einer grossen Zahl jener Fälle, in denen ein Bindungswechsel unzweifelhaft anzunehmen ist, dieser nur dann ein, wenn man in alkalischer Lösung arbeitet, es also mit einem in die Ionen gespaltenen Alkalisalz zu thun hat.

III. Azoverbindungen des Resorcins.

a) Ben. Resorcindisazobenzol.

Diese Verbindung, nach der älteren Schreibweise, $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH}(1) \\ \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5(2) \\ \text{OH}(3) \\ \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5(4) \end{array} \right.$

wurde nach der Vorschrift von v. Kostanecki¹⁾ durch Eingiessen einer wässerigen Lösung von Diazobenzolchlorid (2 Mol.) und Resorcin (1 Mol.) in eine Natriumacetatlösung bereitet. Das durch Umkrystallisiren aus Chloroformalkohol gereinigte Product wurde in die bei 137—138° schmelzende Diacetylverbindung übergeführt. Diese

¹⁾ Diese Berichte XXI, 311S.

wurde in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt. Hierbei trat Erwärmung ein, und die Flüssigkeit entfärbte sich. Nach dem Abfiltriren vom Zinkstaub wurde mit Wasser verdünnt, wobei nur eine schwache Trübung beobachtet wurde. Dann wurde etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und die Mischung mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben in reichlicher Ausbeute farblose Krystalle vom Aussehen des Acetanilids. Nach dem Umkrystallisiren schmolzen sie bei 112° . Die Analyse bestätigte, dass Acetanilid vorlag.

0.1644 g gaben 16.2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 722 mm Druck.

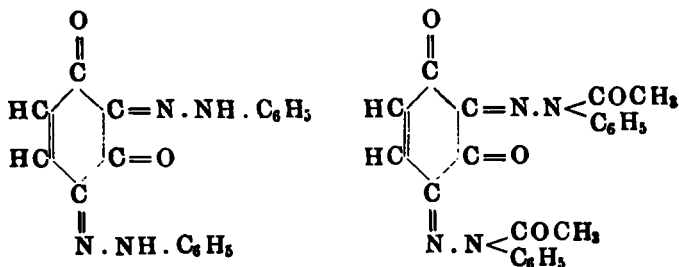
	Gefunden	Ber. für C_8H_9NO
N	10.68	10.37 pCt.

Dass der Körper wirklich Acetanilid war, ging auch daraus hervor, dass er beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck glatt Anilin abspaltete, das durch die üblichen Reactionen nachgewiesen werden konnte.

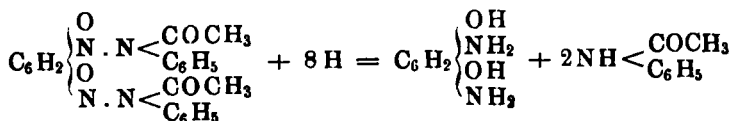
In der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit war das ben.

Diamidoresorcin C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} OH \text{ (1)} \\ NH_2 \text{ (2)} \\ OH \text{ (3)} \\ NH_2 \text{ (4)} \end{array} \right.$ enthalten, das sich durch die charakteristische Farbenreaction nachweisen liess.

Auf Grund dieser Beobachtung muss das ben. Resorcindisazobenzol als das Bisphenylhydrazon des *o*-Dichinoyls angesehen werden. Seine Formel und die des Acetylderivates sind, wie folgt, zu schreiben:



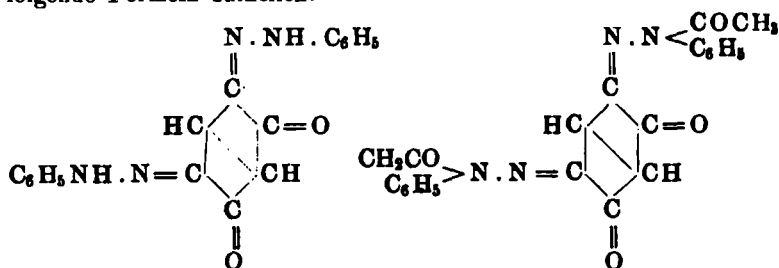
Die Reduction des letzteren verläuft im Sinne folgender Gleichung:



b) Symm. Resorcindisazobenzol.

Das symm. Resorcindisazobenzol, bisher $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} OH \quad (1) \\ OH \quad (3) \\ N_2C_6H_5 \quad (4) \\ N_2C_6H_5 \quad (6) \end{array} \right.$ for-

mulirt, wurde nach den Angaben von v. Kostanecki (l. c.) dargestellt. Eine Lösung von Diazobenzolchlorid (2 Mol.) und Resorcin (1 Mol.) wurde in Natronlauge eingetragen und der entstandene Azokörper mit Salzsäure ausgefällt. Die umkrystallisirte Substanz wurde acetylirt und das Diacetylderivat mit Zink und Essigsäure reducirt. Da man der Schwerlöslichkeit der Verbindung in kaltem Alkohol wegen in ziemlicher Verdünnung arbeiten muss, so geht die Reduction nicht so schnell vor sich, wie bei dem Isomeren. Sie ist aber trotzdem vollständig, denn der Reactionsflüssigkeit lassen sich erhebliche Mengen von Acetanilid entziehen. Somit liegt auch hier ein Chinonderivat und zwar ein Abkömmling des symm. Dichinoyls vor. Man muss dem symm. Resorcindisazobenzol und seiner Diacetylverbindung folgende Formeln zutheilen:

c) *p*-Benzolazoresorcin.

Wir bereiteten uns das *p*-Benzolazoresorcin, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \quad (1) \\ OH \quad (3) \\ N_2C_6H_5 \quad (4) \end{array} \right.$

nach der Vorschrift von Will und Puckall¹⁾ und erhielten es, aus Alkohol auskrystallisirt, vom richtigen Schmelzpunkt 161°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat liess es sich in das bereits von Wallach²⁾ erwähnte Acetylderivat überführen. Wir erhielten dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in orangegelben, büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 104°. Es ist ein Diacetylkörper, wie aus der Analyse hervorging.

0.1584 g gaben	13.3 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 714 mm Druck.	
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_4$
N	9.31	9.40 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1121.

²⁾ Diese Berichte XV, 24.

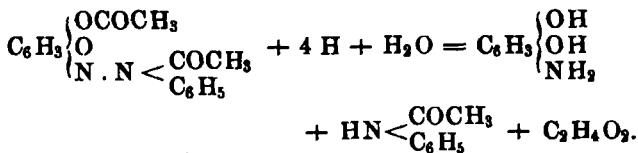
Beim Uebergiessen mit verdünnter Natronlauge bleibt der Körper zunächst unverändert, bald aber beginnt er sich mit gelber Farbe zu lösen, indem eine Verseifung der Acetylgruppen eintritt.

Wird die alkoholische Lösung des Diacetylkörpers in der Kälte mit Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure versetzt, so tritt momentan Entfärbung ein. Beim Verdünnen der alkoholischen Flüssigkeit mit Wasser tritt keine nennenswerthe Ausscheidung ein. Wird die mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, so werden ihr erhebliche Quantitäten Acetanilid entzogen. Diese durch Umkrystallisiren und Sublimation gereinigte Verbindung besass den Schmelzpunkt 112° und gab bei der Stickstoffbestimmung ein der Formel C_8H_9NO entsprechendes Resultat.

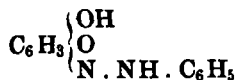
0.156 g gaben 14.3 cc feuchten Stickstoff bei 14° und 715 mm Druck.

Gefunden	Ber. für C_8H_9NO
N 10.13	10.37 pCt.

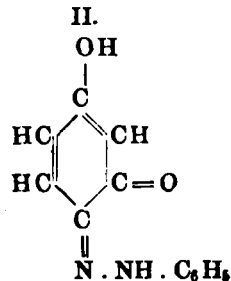
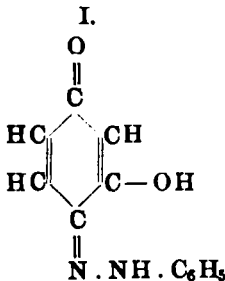
Als zweites Product der Reduction war Amidoresorcin entstanden. Demnach ist das *p*-Benzolazoresorcin ebenfalls ein Chinonderivat. Die Reduction der Diacetylverbindung ist im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Was nun die Chinonformel des *p*-Benzolazoresorcins,



anbetrifft, so ist dieselbe nicht eindeutig. Wie die Disazoverbindungen des Phenols lässt sich auch dieser Körper entweder als Para- oder als Orthochinonderivat auffassen, wie dies aus den folgenden Formeln hervorgeht.



Die Fähigkeit der Acetylverbindung, bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure glatt in Acetanilid und Amidoresorcin zu zerfallen, spricht mehr für das Vorliegen eines Orthochinonabkömmlings, da ja die acetylierten Paraoxyazokörper bei dieser Einwirkung nur zu Hydrazoverbindungen reducirt werden. Vollständig bewiesen ist indessen die Formel II dadurch noch nicht, denn man kann immerhin einwenden, dass hydroxylirte Paraoxyazokörper eine Ausnahme von der Regel bilden und sich gleichfalls spalten lassen. Uebrigens kann als Stütze für Formel II die Analogie mit dem Phenoldisazobenzol angeführt werden. Es sollen demnächst Untersuchungen in Angriff genommen werden, welche die zu der hier berührten, in naher Beziehung stehende Frage nach der Constitution des Oxynaphtochinons und seines Hydrazons zu entscheiden suchen sollen.

IV. Die Acylderivate des Benzolazoacetons.

Die von uns vertretene Ansicht, der Verlauf der Reduction der acylierten *o*-Oxyazokörper beweise die Bindung der Acylgruppe an ein Stickstoffatom und damit die Hydrazonformel der Oxyazokörper selbst, musste an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn die Acylderivate von Ketohydrazonen ein analoges Verhalten zeigten. Als ein geeignetes Object für diese Untersuchung erschien das Benzolazoacetone, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, das vollommen eindeutig im Sinne dieser Formel reagirt. Zunächst bereiteten wir das von Japp und Klingemann¹⁾ beschriebene

Acetylbenzolazoacetone.

Hinsichtlich dieser Verbindung möchten wir bemerken, dass wir sie bei manchen Darstellungen nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin mit dem von Japp und Klingemann angegebenen Schmelzpunkt 93° erhielten. Bei zwei anderen Präparaten konnten wir indessen den Schmelzpunkt trotz häufigen Umkrystallisirens nicht über 65° bringen. Ob dies durch eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung bedingt ist, oder ob vielleicht zwei verschiedene Modificationen existiren, soll später noch eingehender untersucht werden. Bei der Reduction verhielten sich übrigens die verschieden schmelzenden Präparate ganz gleich.

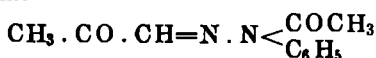
Die Reduction wurde, wie üblich, in der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und etwas Essigsäure vorgenommen, wobei eine ziemlich starke Erwärmung der Mischung eintritt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, etwas Schwefelsäure zur Bindung der basischen Reductiionsproducte zugefügt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten Krystalle, die sich durch ihr Aussehen, den Schmelzpunkt und die Analyse als Acetanilid zu erkennen gaben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 199.

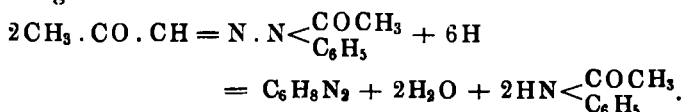
0.2266 g gaben 22.5 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₉ NO
N	10.44	10.37 pCt.

Als die saure wässrige Flüssigkeit alkalisch gemacht wurde, trat sofort der charakteristische Ketingerruch auf. Das in Freiheit gesetzte Ketin (Dimethylaldin), C₆H₈N₂, wurde mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb der Körper als ein Oel zurück, das sich in Salzsäure löste. Aus der salzsauren Lösung konnte ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz erhalten werden. Das Acetylbenzolazoacetone besitzt unzweifelhaft die durch die Formel



ausgedrückte Constitution. Die Reduction verläuft nach folgender Gleichung:



Der Process verläuft in quantitativer Ausbeute. 3 g Acetylverbindung gaben 2.1 g rohes, noch etwas feuchtes Acetanilid, während die Theorie 2 g verlangt. Die Reduction geht ebenso leicht vor sich, wenn man anstatt mit Essigsäure mit etwas verdünnter Schwefelsäure ansäuert.

Benzoylbenzolazoacetone.

Diese Verbindung, der die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ zugeschrieben werden muss, entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung von Benzolazoacetone in Benzol einige Stunden mit Benzoylchlorid unter Rückfluss kocht. Die nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibende Krystallmasse wird zunächst in heissem Weingeist gelöst, worauf zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht wird. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden nochmals aus Ligroïn umkrystallisirt. Die Verbindung bildet lange, vierseitige farblose Prismen, welche bei 122° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht löslich sind. Die Analysen zeigten das Vorliegen der erwarteten Benzoylverbindung an.

I. 0.1986 g gaben 0.6286 g Kohlensäure und 0.1008 g Wasser.

II. 0.1046 g gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 710 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂
	I.	III.	
C	72.59	—	72.19 pCt.
H	5.64	—	5.26 >
N	—	10.20	10.52 >

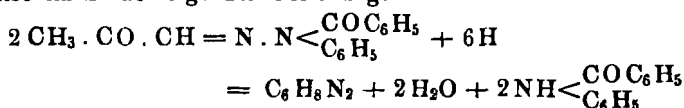
Die Reduction erfolgt am besten durch Einwirkung von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure auf die weingeistige Lösung. Beim Versetzen der vom Zinkstaub abfiltrirten Flüssigkeit mit Wasser fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe erwies sich als Benzanilid. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde er in Form farbloser, glänzender Täfelchen vom Schmelzpunkt 159° erhalten.

0.1702 g gaben 10.8 ccm feuchten Stickstoff bei 14.5° und 717 mm Druck.

Gefunden	Ber. für C ₁₃ H ₁₁ NO
N 6.82	7.11 pCt.

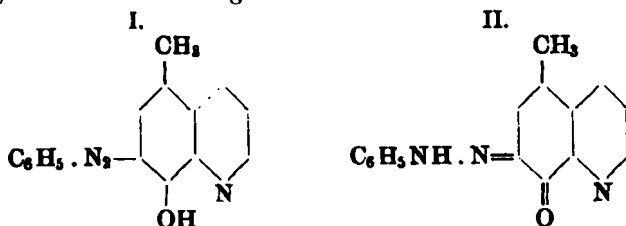
Das Vorliegen von Benzanilid wurde auch dadurch nachgewiesen, dass der Körper durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in Benzoëssäure und Anilin gespalten werden konnte.

Als zweites Product der Reduction des Benzoylbenzazoacetons konnte wieder ein Ketin nachgewiesen werden. Die Reduction verläuft also im Sinne folgender Gleichung:



Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich die Acetyl- und die Benzoylverbindung des Benzolazoacetons, eines mit grosser Wahrscheinlichkeit als Hydrazone zu betrachtenden Körpers, bei der Reduction genau so verhalten, wie die analogen Derivate der Orthooxyazokörper. Die Annahme gleicher Constitution bei diesen Acylverbindungen erhält dadurch eine neue Stütze. Dass es weiter berechtigt ist, aus der Constitution der Acylverbindung auf die Constitution der denselben zu Grunde liegenden Körper zu schliessen, ist schon in früheren Abhandlungen über diesen Gegenstand dargelegt worden.

Vor Kurzem hat Hr. v. Kostanecki in einer »zur Constitution der Orthooxyazokörper«¹⁾ betitelten Abhandlung den Nachweis zu erbringen versucht, die Orthooxyazokörper seien im Sinne der älteren Anschauung hydroxyilirte Azokörper. Er liess auf *o*-Oxy-*ana*-methylchinolin Diazobenzolchlorid einwirken und erhielt so ein Phenylazo-oxy-methylchinolin, für welches, je nach der Auffassung der Oxyazokörper, eine der beiden folgenden Formeln anzunehmen ist:



¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3976.

Da nun diese Oxyazoverbindung ein beizenziehender Farbstoff ist und nach Kostanecki nur solche Körper die Eigenschaft haben, mit Metallsalzen gebeizte Baumwolle zu färben, welche eine Hydroxylgruppe in bestimmter Stellung enthalten, so hält Hr. v. Kostanecki die Formel II, in welcher gar keine Hydroxylgruppe vorkommt, für ausgeschlossen und damit die Phenolnatur der Oxyazokörper für erwiesen. Hier dürfte aber ein Missverständniss vorliegen. Wenn sich ein Farbstoff mit einer oxydischen Beize verbindet, so ist dabei doch wohl eine Salzbildung anzunehmen. Für die Salze der Oxyazokörper ist es aber durchaus nicht erwiesen, dass sie dieselbe Constitution besitzen, wie der Oxyazokörper selbst. Nach dem ganzen Verhalten dieser Salze ist es vielmehr höchst wahrscheinlich, dass in ihnen das Metall an das Sauerstoffatom gebunden ist. Das Phenylazooxytolu-chinolin wird demnach mit dem Metall der Beize ein Salz der Formel $C_{10}H_7N \left\{ \begin{array}{l} OR \\ N_2C_6H_5 \end{array} \right.$ liefern und in Folge der Orthostellung der Gruppe OR zum Stickstoff des Chinolins wird dieses die Eigenschaft besitzen, auf der Faser fixirt zu bleiben.

In der Beweisführung Kostanecki's ist eben derselbe Fehler enthalten, der sich in so vielen Versuchen zur Constitutionsbestimmung von tautomer reagirenden Verbindungen vorfindet, indem man aus dem Verhalten der Salze auf die Constitution der ihnen zu Grunde liegenden Verbindungen schliesst. Darum geht es auch nicht an, aus der unbestreitbaren Thatsache, dass die Aether des Oxyazobenzols nach der Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OR$ zusammengesetzt sind, die Phenolformel des Oxyazobenzols abzuleiten.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

193. Heinrich Goldschmidt und Bruno Bardach: Zur Kenntniss der Diazoamidokörper.

(Eingegangen am 28. März.)

Die Umlagerung der Diazoamidokörper in die isomeren Amidoazo-verbindungen ist eine Reaction, über deren Verlauf so gut wie nichts bekannt ist. Man findet zwar häufig die Meinung vertreten, die Umwandlung erfolge in der Weise, dass der Diazoamidokörper unter dem Einfluss der Salzsäure des bei dem Process beteiligten Chlorhydrats in ein Diazochlorid und ein aromatisches Amin gespalten wird, die dann unter Bildung eines Amidokörpers reagiren. Indessen liegt das Unge-nügende einer solchen Erklärung auf der Hand. Warum sollen in diesem