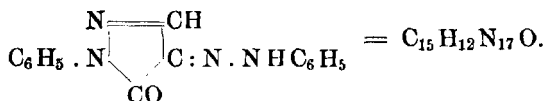


Analyse: Ber. für  $C_9H_5N_3O_2$ .

Procente: Ag 36.5.

Gef. » » 36.3.

(1)-Phenylpyrazolon-(4)-Azobenzol,



Nach üblicher Methode erhältlich. Schmp. 149–150°. Gelbbraune körnige Krystalle oder Blättchen. Bereits von Knorr<sup>1)</sup> aus dem Osazon der Phenylhydrazidooxybrenztraubensäure erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_4O$ .

Procente: N 21.2.

Gef. » » 21.5.

Das Studium der nicht (1)-phenylirten Pyrazolidone gedenke ich fortzusetzen, um weitere Vergleiche mit entsprechenden Pyrazolon-derivaten ziehen zu können.

### 559. J. T. Hewitt: Isomerie in der Azoreihe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einiger Zeit habe ich das Orthochlorphenylhydrazin dargestellt und einige seiner Derivate im Journal of the Chemical Society beschrieben<sup>2)</sup>. Es war zu erwarten, dass bei der Einwirkung dieses Hydrazins auf Chinone dieselben Körper entstehen würden, wie bei der Einwirkung des diazotirten Orthochloranilins auf die entsprechenden Phenole.

Die bei Anwendung des gewöhnlichen Phenols nach letzterer Reaction entstehende Azoverbindung zeigte ein Verhalten, welches zu näherem Studium einlud. Behufs Darstellung des Orthochlorbenzolazophenols wurden 30 g Orthochloraniliumnitrat, gelöst in 2½ L Wasser, mit 24 g Phenol versetzt und zu der Mischung eine Lösung von 40 g Kaliumnitrit in 4 L Wasser hinzugefügt. Nach 20 Stunden wurde der harzige Niederschlag abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und die filtrirte ammoniakalische Lösung angesäuert. Beim Erkalten schieden sich hellgelbe Nadeln aus, die behufs Reinigung in Alkohol gelöst wurden; wenig Wasser fällte

1) L. Knorr, Diese Berichte 21, 1204.

2) Journal of the Chemical Society 59, 209; 63, 868.

zunächst etwas Harz, und auf weiteren Zusatz von Wasser erfüllte sich die Lösung mit feinen gelben Nadeln, welche constant bei 85° schmolzen. Die Analyse lieferte auf die Formel des Orthochlorbenzolazophenols, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>OCl, stimmende Zahlen.

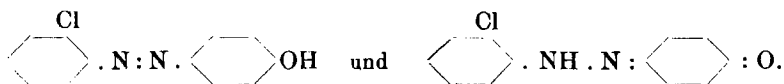
Analyse: Ber. Procente: C 61.93, H 3.88, N 12.04, Cl 15.27.  
Gef. » » 62.16, » 3.98, » 12.4. » 15.25.

Orthochlorbenzolazophenol ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser kaum löslich, aus der alkalischen Lösung wird es durch Kohlendioxyd niedergeschlagen. Wird die Verbindung eine Stunde lang auf 80° erhitzt, so erleidet sie eine interessante Umwandlung, die gelbe Farbe macht einer hellrothen Platz und der Körper schmilzt nunmehr bei 96°. Folgende analytische Daten zeigen, dass die Zusammensetzung nicht geändert ist.

Analyse: Ber. Procente: C 61.93, H 3.88, N 12.04, Cl 15.27.  
Gef. » » 62.07, » 3.81, » 12.85, » 15.53.

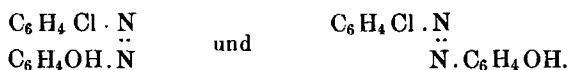
Die rothe Modification löst sich in denselben Lösungsmitteln wie die gelbe, aus ihrer Lösung in Alkali wird jedoch durch Säuren und gleichfalls aus alkoholischen durch Zusatz von Wasser die gelbe Modification abgeschieden.

Diese Erscheinung lässt sich so deuten, dass man den beiden Modificationen folgende tautomere Formeln zuschreibt:



Ein solcher Tautomerismus sollte auch bei dem Benzolazo- $\alpha$ -naphthol auftreten, welches sowohl durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf  $\alpha$ -Naphtochinon<sup>1)</sup>, als auch durch Versetzen von salzsaurem Diazobenzol mit  $\alpha$ -Naphtol<sup>2)</sup> entsteht. Gleichwohl liegt nach Zincke's Angabe Identität vor.

Es wäre jedoch noch eine andere Deutung möglich, die Isomerie dieser zwei Verbindungen liesse sich mit der Hantzsch'schen Hypothese in Einklang bringen und könnte durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



In beiden Fällen liessen sich zwei isomere Acetylverbindungen erwarten, und man konnte durch das Studium der Reductionsproducte jener Acetylderivate die Frage bezüglich der Constitution der beiden Modificationen entscheiden. Es ist mir jedoch nicht gelungen, zwei verschiedene Acetylderivate darzustellen.

<sup>1)</sup> Zincke und Bindewald, diese Berichte **17**, 3026.

<sup>2)</sup> Typke, diese Berichte **10**, 1580.

Orthochlorbenzolazophenylacetat entsteht aus beiden Modificationen durch Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, wird es in feinen gelben Nadeln erhalten, welche bei 100° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.2.

Gef. » » 10.4.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wird jedoch von Alkohol, Aether, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol aufgenommen. Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Acetylverbindung, beim Erhitzen hingegen tritt leicht Hydrolysirung ein.

Das Orthochlorbenzolazophenylbenzoat lässt sich nach der Schotten-Baumann'schen Methode herstellen und krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Blättchen, die bei 131° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 8.32.

Gef. » » 8.57.

Diese Verbindung löst sich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Holzgeist, aber nicht in Wasser.

Das Verhalten des Orthochlorbenzolazophenols veranlasste mich, auch die entsprechende Meta- und Paraverbindung zu untersuchen. Das Metachlorbenzolazophenol fällt aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern in bläulich-rothen Flocken und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen braun-violetten Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 12.04.

Gef. » » 12.1.

Beim Erhitzen derselben tritt gleichfalls Farbenwechsel ein, der hier noch schärfer ist wie bei dem entsprechenden Orthokörper. Gegen 80° wird die Substanz hellgelb, sie schmilzt dann bei 135°.

Analyse: Ber. Procente: N 12.04.

Gef. » » 12.7.

Das Azophenol löst sich leicht mit hellgelber Farbe in Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig, Aether, Chloroform und Xylol, nicht so leicht in Schwefelkohlenstoff; von Alkalien wird es mit dunkler Farbe aufgenommen, aus dieser Lösung wird der Körper durch Säuren in rothen Nadeln gefällt. Das Absorptionsspectrum dieser Lösungen werde ich später untersuchen.

Metachlorbenzolazophenylacetat entsteht durch Erhitzen des Phenols mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Es scheidet sich aus verdünntem Alkohol in schönen gelb-rothen Blättchen ab, die bei 92° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.20.

Gef. » » 10.26.

Metachlorbenzolazophenylbenzoat wird nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren aus der gelben Modification erhalten und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Schüppchen, die bei 118° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 8.32.

Gef. » » 8.54.

Parachlorbenzolazophenol wurde schon vor einigen Jahren aus Parachlordiazoamidobenzol und Phenol von Heumann und Oeconomides dargestellt. Ich habe es durch Versetzen von diazotirtem salzsaurem Parachloranilin mit Phenol erhalten und den Schmelzpunkt bei  $154^{\circ}$  beobachtet, während die genannten Chemiker denselben bei  $151-152^{\circ}$  angeben. Eine zweite Modification dieser Substanz entsteht nicht beim Erhitzen. Zur weiteren Charakterisirung dieses Körpers habe ich das Acetat und das Benzoat dargestellt.

Das Acetat scheidet sich aus Alkohol in haarfeinen gelben Nadeln aus, die bei  $160^{\circ}$  schmelzen und in Alkohol nicht so löslich sind wie die entsprechende Metaverbindung.

Analyse: Ber. Procente: N 10.2.

Gef. » » 10.4.

Das Benzoat, nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren dargestellt, bildet kleine gelbrothe Blättchen, die bei  $154^{\circ}$  schmelzen. In kaltem Alkohol ist die Substanz nur wenig, in heissem jedoch ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 8.32.

Gef. » » 8.68.

Ich gedenke diese interessanten Azo-Isomeren weiter zu untersuchen und hoffe, die Resultate dieses Studiums im Laufe dieses Winters im Journal of the Chemical Society zu veröffentlichen.

Cambridge. University Chemical Laboratory.

**560. Eug. Bamberger und F. Kuhlemann:**

**Ueber das Diformazyl und seine Beziehung zum Diamidrazon.**  
(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[XI. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

Als die Gesetzmässigkeiten zusammengefasst wurden<sup>1)</sup>, welche die Wechselwirkung zwischen Aldehyden und Ketonen einerseits und Diazoverbindungen andererseits beherrschen, wurde unter anderem bemerkt, dass Ketoverbindungen mit den Atomgruppen (CO . CH<sub>3</sub>) resp. (CO . CH<sub>2</sub> . CO) bei erschöpfender Behandlung mit alkalischem

Diazobenzol Phenylazoformazyl,  $C \begin{cases} N_2 C_6 H_5 \\ N_2 H C_6 H_5 \\ N_2 C_6 H_5 \end{cases}$ , Ketone und Aldehyde dagegen, welche den Complex (CO . CH<sub>2</sub> . CH<sub>2</sub> . CO) enthalten,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3207. Ueber die Abspaltbarkeit aromatischer Alkyle S. 3210 und diese Berichte 25,