

zu einem aus gelben Nadeln bestehenden Krystallbrei. Den in der Mutterlauge gelösten Nitroaldehyd gewinnt man durch Fällung mit Wasser. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist die Substanz analysenrein und zeigt die von Mazzara und Herzfeld angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_7H_5NO_4$.

Procente: N 8.38.

Gef. » » 8.52.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Schilling, sage ich für seine eifrige Unterstützung bei dieser Untersuchung besten Dank.

480. William Mc. Pherson: Ueber die Natur der Oxyazokörper.

[Mittheilung aus dem Kent chemical Laboratory der University of Chicago.]
(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechen d.)

Trotzdem in den letzten elf Jahren von verschiedenen Seiten über Oxyazoverbindungen gearbeitet worden ist, kann die Frage nach der Constitution dieser Substanzen noch nicht als erledigt betrachtet werden. Goldschmidt glaubt auf Grund seiner mit Schülern publicirten Arbeiten¹⁾ sich berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass alle Oxyazokörper Chinonderivate sind²⁾; hiermit stehen aber seine ersten Resultate mit Phenylcyanat im Widerspruch³⁾. Dagegen ziehen Jacobson⁴⁾, Meldola⁵⁾, Noelting und Kostanecki⁶⁾ aus ihren Versuchen den Schluss, dass alle diese Körper wirklich die Constitution besitzen, welche ihr Name ausdrückt.

Man kann die in Rede stehenden Substanzen in zwei Klassen — nämlich in Orthooxyazo- und in Paraoxyazokörper — eintheilen. Es ist nicht ausgeschlossen, ja wie sich unten zeigen wird, sogar sehr wahrscheinlich, dass diese beiden Klassen nicht eine analoge Constitution besitzen.

Um diese Frage von einem ganz anderen Standpunkte, als es bis jetzt geschehen ist, anzugreifen, habe ich auf Vorschlag und unter der Leitung des Hrn. Dr. Nef die Einwirkung von unsymmetrischen monoalkylirten und monoacylirten Derivaten des Phenylhydrazins auf

¹⁾ Goldschmidt und Brubacher, diese Berichte 24, 2300. Goldschmidt und Pollak, diese Berichte 25, 1324.

²⁾ Vergl. Zincke und Bindewald, diese Berichte 17, 3026.

³⁾ Goldschmidt und Rosell, diese Berichte 23, 487.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 414.

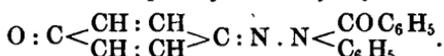
⁵⁾ Chem. Soc. 53, 460; 55, 603; 59, 710; 63, 923; 65, 834.

⁶⁾ Diese Berichte 23, 3263; 24, 1592, 3977.

Benzochinon und auf α - und β -Naphtochinon in Angriff genommen. Die Versuche haben schon zu interessanten Ergebnissen geführt und deshalb möchte ich mir durch diese vorläufige Mittheilung das ungestörte Weiterarbeiten in angegebener Richtung vorbehalten.

Die Einwirkung von β -Benzoylphenylhydrazin auf Benzochinon.

Chinonmonophenylbenzoylhydrazon,



Es reagiren bekanntlich alle Benzochinonderivate mit Phenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Derivaten des Hydrochinons. Da Hydroxylamin¹⁾ und seine α -alkylieren Substitutionsproducte²⁾ in normaler Weise mit Chinon reagiren, so schien es nicht unmöglich, dass bei Ersetzung des Imidwasserstoffatoms im Phenylhydrazin durch Alkyl resp. Acyl auch hier eine normale Einwirkung stattfinden würde.

Es zeigte sich aber, dass Methylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, wie auch der Versuch ausgeführt werden möge, auf Chinon unter Bildung von Hydrochinon und von Dimethyldiphenyltetrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, einwirkt, d. h. das Chinon wirkt einfach als ein Oxydationsmittel auf dasselbe ein.

Ganz andere Resultate erhält man dagegen bei Anwendung von salzsaurem β -Benzoylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{N} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$.

Setzt man eine verdünnte wässrige Lösung dieses Salzes³⁾, 1.2 g, zu der berechneten Menge Chinon, in Wasser aufgelöst, so findet fast sofort eine Ausscheidung eines gelben Niederschlags statt, welche, je nach der Verdünnung, in 1 bis 2 Stunden beendigt ist.

Ausbeute 1.3 g, anstatt 1.4 g berechnet. Man erhält die Substanz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol, worin sie in der Hitze sehr leicht löslich ist, in gelben spiessartigen Nadeln oder in gruppirten flachen Prismen vom Schmp. 171°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 75.49, H 4.63, N 9.29.

Gef. » » 75.22, » 5.10, » 9.15.

Die Substanz ist sehr schwer in kaltem Aether und Alkohol löslich; aus heissem Alkohol krystallisirt sie oft in Kochsalz ähnlich zusammengruppirten Krystallen, bei sehr langsamer Abkühlung aber auch in durchsichtigen, schweren, flächenreichen, messbaren, rothgelben Krystallen. Sie löst sich sehr leicht in Chloroform und Eisessig, mässig leicht in kaltem Benzol und gar nicht in Ligroin; sie kann

1) Goldschmidt, diese Berichte 17, 213.

2) Bridge, Ann. d. Chem. 277, 90, 95.

3) Widman, diese Berichte 26, 945.

daher auch gut aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisirt werden. Mit Zinkstaub in kalter Eisessiglösung behandelt, wird das Chinonbenzoylhydrazon, 1 g, fast momentan und glatt in Benzanilid und in *p*-Amidophenol gespalten; auf Zusatz von Wasser zum Filtrat scheidet sich das Benzanilid in Tafeln ab (0.55 g), welche durch Destillation und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Ausbeute 0.3 g reines Product vom Schmp. 161°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO$.

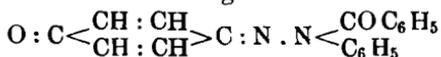
Procente: N 7.11.

Gef. » » 7.15.

Die Gegenwart von *p*-Amidophenol im Filtrat wurde durch Ueberführung in Chinonchlorimid (gef. Schmp. 85°) und in Chinon nachgewiesen. Diese Spaltung ist somit ganz analog derjenigen, welche Goldschmidt bei der Reduction einer ganzen Anzahl von Acetyl- und Benzoylderivaten von *Orthooxyazokörpern*, sowohl in der Benzol- als auch in der Naphtalinreihe beobachtet hat¹⁾: sie zeigt, dass die hieraus von ihm gezogenen Schlüsse — nämlich dass die Acylgruppen an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden sind — gerechtfertigt sind.

Das Chinonbenzoylhydrazon reagirt beim Uebergiessen mit Phenylhydrazin explosionsartig und unter Verkohlung; selbst bei Zusatz von Phenylhydrazin zu einer Lösung desselben in Alkohol oder in Eisessig tritt sofort Entfärbung der tief gelben Lösung unter bedeutender Erwärmung ein, und es entweicht lebhaft Stickgas. Die Substanz verhält sich somit in dieser Beziehung genau wie das Chinon und seine Homologen.

Das Chinonbenzoylhydrazon, welches seiner Darstellung und seinen Eigenschaften nach unbedingt die Constitution



besitzen muss, ist *nun durchaus verschieden* von dem Benzoylderivat, welches aus *p*-Oxyazobenzol mittels der Baumann'schen Reaction oder auch direct mittels Benzoësäureanhydrid entsteht; das benzoylirte *p*-Oxyazobenzol²⁾ schmilzt bei 138°, krystallisirt, wie ich mich durch ein dargestelltes Präparat überzeugt habe, aus Alkohol in gelben voluminösen, ganz dünnen Blättchen oder Schuppen. Mit Zinkstaub und Eisessig behandelt wird es in das dihydrirte, von Goldschmidt und Brubacher³⁾ beschriebene Derivat übergeführt (gef. Schmp. 172.5°); die erhaltene Substanz kann, wie ich gefunden habe, mittels Eisenchlorid oder Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung leicht in das ursprüngliche Benzoylderivat des Oxyazobenzols zurückgeführt werden.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2302—2309; 25, 1325—1330.

²⁾ Tschirwinsky, diese Berichte 6, 561. ³⁾ Diese Berichte 24, 2310.

Ferner wird das aus *p*-Oxyazobenzol erhaltene Benzoylderivat durch concentrirte Schwefelsäure oder auch mittels alkoholischen Kalis in Benzoëssäure und in *p*-Oxyazobenzol gespalten. Diese Substanz

kann daher nur die Constitution $C_6H_5CO \cdot O \cdot C \begin{array}{l} \diagup CH:CH \\ \diagdown CH:CH \end{array} C \cdot N:$
 NC_6H_5 besitzen und das Dihydroderivat von Goldschmidt und Brubacher ist die entsprechende Hydrazoverbindung.

Goldschmidt hat überhaupt alle von ihm aus *p*-Oxyazokörpern erhaltenen Acetyl- und Benzoylderivate als Chinonderivate angesehen, d. h. er nahm an, dass die eingeführte Acylgruppe an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden sei. Beweise für diese Auffassung hat er aber *bei Paraoxyazoderivaten* nicht gebracht: es gelang ihm nie, wie bei den Orthooxyazokörpern, eine Spaltung in Acetanilid resp. Benzanilid zu constatiren, und er ist zur obigen Ansicht hauptsächlich durch die Ueberzeugung gelangt, dass alle Oxyazokörper, sowohl Para- wie Ortho-, nur ganz analog constituirt sein können¹⁾, was, wie nun ersichtlich, nicht der Fall ist. Die früheren Versuche von Goldschmidt mit Phenylcyanat, welche ebenfalls einen ganz erheblichen Unterschied im Verhalten von Paraoxyazo- im Vergleich mit Orthooxyazokörpern zeigten²⁾, und die ihn damals zum Schlusse führten, dass *p*-Oxyazobenzol nicht ein Chinonderivat sei, waren deshalb, obwohl von ihm nachher niemals mehr berücksichtigt, vollkommen richtig.

Sehr interessant ist nun das Verhalten des oben beschriebenen *wirklichen* Chinonmonophenylbenzoylhydrazons gegen conc. Schwefelsäure und gegen alkoholisches Kali. Nach kurzem Stehen in der Kälte wird es durch die genannten Reagentien *glatt* in Benzoëssäure und in *p*-Oxyazobenzol gespalten. Ganz ähnlich wirkt verdünnte Salzsäure bei Zusatz zu einer heissen alkoholischen Lösung der Substanz. Der Versuch ist in jedem Falle mit je einem halben Gramm Material ausgeführt und das erhaltene *p*-Oxyazobenzol sehr sorgfältig mit einem auf gewöhnlichem Wege dargestellten Präparat verglichen worden. Alle zeigten den Schmelzpunkt 152° und krystallisirten aus Benzol in eigenthümlichen, flach gruppirten Krystallen. Ferner wurden alle erhaltenen Präparate nach der Baumann'schen Reaction ganz glatt in das gewöhnliche benzoylirte *p*-Oxyazobenzol, $C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_4N:N C_6H_5$, von Tschirwinsky (gefunden Schmelzpunkt 138°, dünne Blättchen) übergeführt. Somit ist bewiesen, dass beim Verseifen von Chinonphenylbenzoylhydrazon nicht

das Chinonphenylhydrazon, $O : C \begin{array}{l} \diagup CH:CH \\ \diagdown CH:CH \end{array} C : N \cdot NH C_6H_5$, son-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2309, 2315; 25, 1332.

²⁾ Diese Berichte 23, 487—496.

dem *p*-Oxyazobenzol, $\text{HOC} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} : \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot \text{N} : \text{N} \text{C}_6\text{H}_5$ entsteht, —

d. h. man erhält aus obigen beiden isomeren Benzoylderivaten beim Verseifen *nur die eine Substanz*, ein Resultat, welches auf Grund der Versuche von Nef¹⁾ durchaus zu erwarten ist.

Berücksichtigt man nun folgende Thatsachen: 1. *p*-Oxyazobenzol, *direct acetyliert* resp. benzoyliert, wird in Acylderivate übergeführt, die unzweifelhaft die eingeführte Gruppe an Sauerstoff gebunden enthalten; 2. die *o*-Oxyazoderivate, ebenfalls so behandelt, geben dagegen Acylderivate, die höchst wahrscheinlich die eingeführte Gruppe an Stickstoff gebunden enthalten; 3. *p*-Oxyazobenzol reagiert nicht, wie ich gefunden habe, mit Phenylhydrazin (*direct* oder in alkoholischer Lösung) selbst beim Erhitzen auf 100°, während Chinonphenylbenzoylhydrazon, genau wie andere Benzochinonderivate, hiermit explodiert — so kommt man zur festen Ueberzeugung, dass *p*-Oxyazobenzol wirklich die Constitution besitzt, welche der Name ausdrückt.

Schliesslich sei hier nochmals die Aufmerksamkeit gelenkt auf den zuerst von Liebermann²⁾ beobachteten oder betonten Unterschied im Verhalten von Benzolazo- α -naphthol im Vergleich mit Benzolazo- β -naphthol gegen Alkalien: die erst genannte Substanz (welche später von Zincke und Bindewald³⁾ auch aus α -Naphtochinon und Phenylhydrazin erhalten worden ist und deshalb sowohl von diesen sowie auch namentlich von Goldschmidt als schwerwiegendes Argument für die Chinonnatur der Paraoxyazokörper betrachtet wurde) löst sich sehr leicht sogar in Alkalicarbonaten auf, während Benzolazo- β -naphthol sowie auch das damit isomere β -Naphtochinonphenylhydrazon⁴⁾ sich *garnicht* selbst in concentrirten Aetzalkalien auflösen.

Diese bemerkenswerthen Unterschiede erklären sich leicht, wenn man, was nach den hierin mitgetheilten Thatsachen schon höchst wahrscheinlich gemacht ist, dem Benzolazo- α -naphthol, als *p*-Derivat,

die Constitution $\text{HOC} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot \text{N} : \text{N} \text{C}_6\text{H}_5$ zuschreibt, während

man die beiden anderen β -Naphtochinon-, d. h. Orthoderivate, als wirkliche Chinonderivate betrachtet.

Diese Frage wird sich, wie leicht ersichtlich, endgültig erledigen lassen beim Studium der Einwirkung von unsymmetrischen Alkyl- sowie Acylderivaten des Phenylhydrazins auf das α - und β -Naphtochinon, worüber ich demnächst die Ergebnisse zu publiciren gedenke.

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 354—356.

²⁾ Diese Berichte 16, 2858.

³⁾ Diese Berichte 17, 3026.

⁴⁾ Zincke und Bindewald, diese Berichte 17, 3031.