

212. K. Auwers: Ueber die Constitution der Oxyazokörper.

(Eingegangen am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die alte Streitfrage, welche Structur den Oxyazoverbindungen zukomme, ist vor einiger Zeit von Hantzsch¹⁾ unter einem neuen Gesichtspunkt erörtert worden. Auf Grund gemeinsam mit R. C. Farmer²⁾ angestellter Versuche über das elektrochemische Verhalten von Oxyazokörpern und ihren Salzen, kommt Hantzsch zu dem Schluss, dass diese Substanzen zu den »Pseudosäuren« gehören: alle sogenannten Oxyazokörper der Ortho- und der Para-Reihe sollen nach seiner Ansicht in freiem Zustand thatsächlich Chinonhydrazone, die aus ihnen ableitbaren Salze aber echte Oxyazobenzolsalze sein.

Im Gegensatz zu dieser Auffassung hatten vor einigen Jahren K. Orton und ich³⁾ aus den Ergebnissen einer kryoskopischen Untersuchung der Oxyazokörper gefolgert, dass nur die Orthoderivate als Chinonhydrazone, die Paraverbindungen dagegen als Phenole zu betrachten seien.

Aus Anlass der Hantzsch'schen Arbeit habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen und nach einigen Richtungen vervollständigt, zumal inzwischen weitere Beziehungen zwischen der Constitution chemischer Verbindungen und ihrem kryoskopischen Verhalten erkannt worden sind, und daher die Schlüsse, die auf diesem Gebiete möglich sind, an Sicherheit und Beweiskraft gewonnen haben.

In der angeführten Arbeit von Orton und mir ist an einer grossen Zahl von Beispielen gezeigt worden, dass Paraoxyazoverbindungen in Naphtalin regelmässig kryoskopisch abnorm sind, also das Verhalten parasubstituierter Phenole aufweisen, während einige zum Vergleich untersuchte Phenylhydrazone völlig oder annähernd normal waren. Daraus musste zu jener Zeit gefolgert werden, dass diese Azokörper dem Schema $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ entsprechen, denn damals konnten mit verschwindenden Ausnahmen sämtliche Fälle kryoskopischer Anomalie von der Art, wie sie bei Alkoholen, Phenolen, Säuren u. s. w. auftritt, auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Molekül der betreffenden Substanzen zurückgeführt werden, während andere anomalisirende Substituenten nicht mit Sicherheit bekannt waren.

Inzwischen ist jedoch durch Untersuchungen über das kryoskopische Verhalten von Säureamiden und verwandten Körpern, die ich gemeinsam mit Pelzer⁴⁾ und Dohrn⁵⁾ ausgeführt habe, festgestellt

¹⁾ Diese Berichte 32, 590.

²⁾ Diese Berichte 32, 3089.

³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 21, 355.

⁴⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 23, 449.

⁵⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 30, 529.

worden, dass auch eine saure Imidogruppe kryoskopische Anomalie verursachen kann. Es erschien darnach nicht ausgeschlossen, dass unter Umständen auch Phenylhydrazone kryoskopisch abnorm sein können, wenn nämlich die mit der Gruppe :N.NH. verbundenen Reste genügend sauer sind. Dann aber würde das kryoskopische Verhalten der Paraoxyazokörper das Schema $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:O$ nicht ausschliessen.

Um diese Frage zu entscheiden, hat Hr. G. Mann auf meine Veranlassung eine Anzahl Phenylhydrazone in *p*-Dibrombenzol kryoskopisch untersucht. Diese Substanz wurde als Lösungsmittel gewählt, weil sie, wie ich vor Kurzem¹⁾ zeigte, zu den am stärksten anomalisirenden Lösungsmitteln gehört, somit auch die Auffindung schwacher kryoskopischer Anomalien gestattet, die in dem früher benutzten Naphtalin verborgen bleiben konnten.

Die Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und in der zugehörigen Figur graphisch wiedergegeben. Die Einrichtung der Tabelle und die Construction der Curven ist dieselbe wie in der zuletzt erwähnten Arbeit.

Tabelle I.
Phenylhydrazone.

Lösungs- mittel	Substanz	Beobachtete Erniedrigung	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g.-Mol. Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gewicht in Procenten
g	g				
1. Benzophenonphenylhydrazon, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ >C:N.NHC_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} = C_{13}H_{15}N_2 = 272.$					
20.0	0.1784	0.407	0.77	272	- 0.1
20.0	0.3832	0.864	1.66	275	+ 1.1
20.0	0.6654	1.495	2.89	276	+ 1.4
20.0	1.2214	2.714	5.30	279	+ 2.6
2. Benzilmonophenylhydrazon, $\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.C:N.NHC_6H_5 \end{matrix} = C_{20}H_{16}ON_2 = 300.$					
20.0	0.1215	0.238	0.48	316	+ 5.3
20.0	0.3475	0.688	1.37	313	+ 4.3
20.0	0.5885	1.154	2.32	316	+ 5.3
20.0	1.1585	2.270	4.56	316	+ 5.3
3. Benzylidenphenylhydrazin, $\langle \quad \rangle.CH:N.NH.\langle \quad \rangle = C_{13}H_{12}N_2 = 196.$					
20.0	0.1026	0.320	0.62	199	+ 1.4
20.0	0.2110	0.650	1.27	201	+ 2.7
20.0	0.3624	1.100	2.18	204	+ 4.2
20.0	0.7686	2.220	4.63	215	+ 9.5

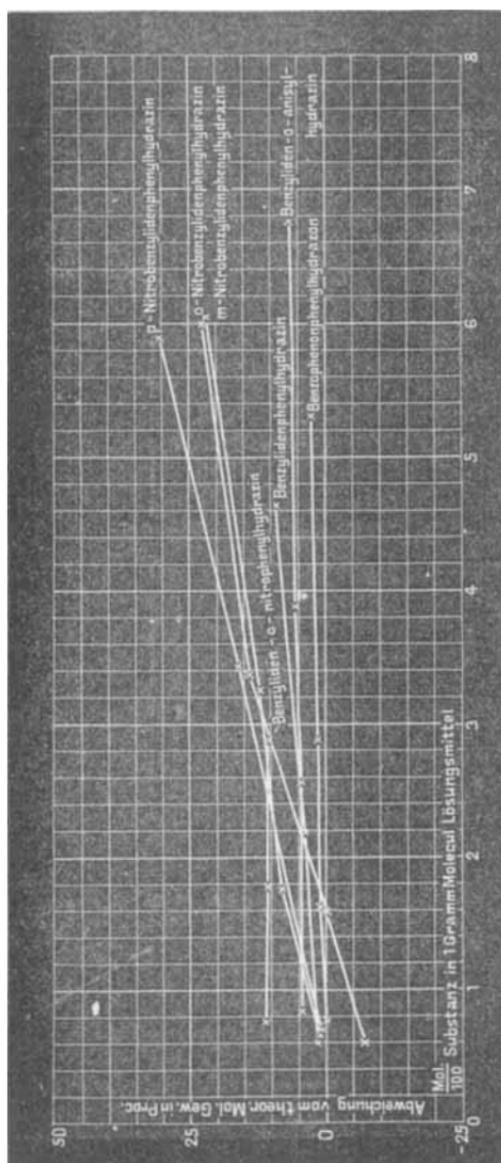
¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 30, 300.

Lösungs- mittel g	Substanz g	Beobachtete Erniedrigung	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol. Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gewicht in Procenten
4. <i>o</i> -Nitrobenzylidenphenylhydrazin,					
$\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array} \right) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \left(\begin{array}{c} \diagdown \\ \end{array} \right) = \text{C}_{13} \text{H}_{11} \text{O}_2 \text{N}_3 = 241.$					
20.0	0.1242	0.343	0.61	225	- 6.8
20.0	0.3283	0.839	1.61	243	+ 0.7
20.0	0.6498	1.467	3.18	275	+ 14.0
20.0	1.2230	2.570	5.99	295	+ 22.5
5. <i>m</i> -Nitrobenzylidenphenylhydrazin,					
$\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array} \right) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \left(\begin{array}{c} \diagdown \\ \end{array} \right) = \text{C}_{13} \text{H}_{11} \text{O}_2 \text{N}_3 = 241.$					
20.0	0.1283	0.326	0.63	244	+ 1.3
20.0	0.3613	0.859	1.77	261	+ 8.2
20.0	0.6621	1.500	3.24	274	+ 13.6
20.0	1.2352	2.602	6.05	294	+ 22.1
20.0	0.1216	0.317	0.59	238	- 2.1
20.0	0.2928	0.710	1.42	256	+ 5.2
20.0	0.4810	1.160	2.34	257	+ 5.8
20.0	0.9366	2.000	4.55	290	+ 19.5
6. <i>p</i> -Nitrobenzylidenphenylhydrazin,					
$\text{NO}_2 \left(\begin{array}{c} \diagup \\ \end{array} \right) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \left(\begin{array}{c} \diagdown \\ \end{array} \right) = \text{C}_{13} \text{H}_{11} \text{O}_2 \text{N}_3 = 241.$					
20.0	0.1338	0.340	0.66	244	+ 1.3
20.0	0.3594	0.783	1.76	285	+ 18.1 ¹⁾
20.0	0.6992	1.550	3.42	280	+ 16.1
20.0	1.2042	2.370	5.90	315	+ 30.7
7. Benzyliden- <i>o</i> -nitrophenylhydrazin,					
$\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \end{array} \right) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \left(\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array} \right) = \text{C}_{13} \text{H}_{11} \text{O}_2 \text{N}_3 = 241.$					
20.0	0.1542	0.357	0.76	268	+ 11.2
20.0	0.3644	0.847	1.78	267	+ 10.8
20.0	0.5884	1.377	2.88	265	+ 10.4
8. Benzyliden- <i>o</i> -anisylhydrazin,					
$\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \end{array} \right) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \left(\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right) = \text{C}_{14} \text{H}_{14} \text{O} \text{N}_2 = 226.$					
20.0	0.1589	0.416	0.83	237	+ 4.8
20.0	0.4919	1.290	2.57	236	+ 4.6
20.0	0.7452	1.936	3.89	239	+ 5.6
20.0	1.2970	3.339	6.77	241	+ 6.6

¹⁾ Bei der Construction der Curve als fehlerhaft nicht berücksichtigt.

Tabelle und Figur lassen erkennen, dass in der That Phenylhydrazone kryoskopisch abnorm sein können, denn die Derivate der drei Nitrobenzaldehyde haben sämmtlich ziemlich stark ansteigende

Fig. 1.
Phenylhydrazone.

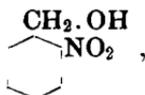


Curven geliefert. Die Curve des Benzylidenphenylhydrazins steigt nur schwach an; die übrigen untersuchten Hydrazone haben sich als kryoskopisch normal erwiesen.

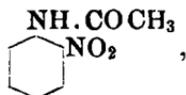
Auf den ersten Blick könnte es erscheinen, als ob hiermit eine Entscheidung zwischen den beiden Symbolen $C_6H_5.N:N.C_6H_4.OH$ und $C_6H_5.NH:N:C_6H_4:O$ auf kryoskopischem Wege ausgeschlossen wäre. Dies trifft jedoch nicht zu; vielmehr ermöglicht gerade die Feststellung, dass auch bei Hydrazonen kryoskopische Anomalie vorkommt, eine viel sicherere Beweisführung.

Durch zahlreiche Beobachtungen ist nämlich festgestellt worden, dass die kryoskopische Anomalie einer Substanz, mag sie nun auf der Anwesenheit eines Hydroxyls oder einer Imidogruppe beruhen, im Allgemeinen zunimmt, wenn ein negativer Substituent wie NO_2 , CHO , OCH_3 u. s. w. in das Molekül eingeführt, der saure Charakter der Verbindung also verstärkt wird. Erfolgt der Eintritt des negativen Substituenten jedoch in Orthostellung zur Hydroxyl- oder Imido-Gruppe, dann, aber auch nur dann, wird die Anomalie nicht verstärkt, sondern stark geschwächt oder gänzlich aufgehoben.

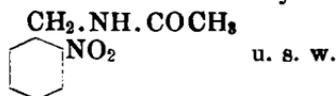
Beispielsweise sind *m*- und *p*-Nitrophenol kryoskopisch stärker abnorm als Phenol, während *o*-Nitrophenol normal ist. Dagegen ist der *o*-Nitrobenzylalkohol,



ungefähr ebenso abnorm wie die Stammsubstanz oder das Paranitroderivat, da in ihm die Nitrogruppe nicht unmittelbar benachbart dem Hydroxyl ist. Analog verschwindet die Anomalie des Acetanilids im *o*-Nitroacetanilid,

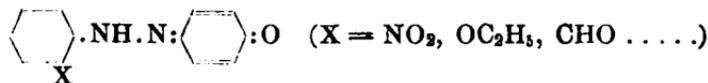


während sie erhalten bleibt im *o*-Nitrobenzylacetamid,

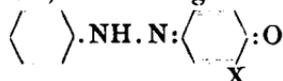


Wendet man diese Erfahrungen auf den vorliegenden Fall an, so ergibt sich Folgendes:

Sind die Paraoxyazokörper in Wirklichkeit Chinonphenylhydrazone, so müssen Derivate von der Form

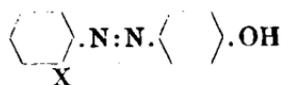


kryoskopisch normal sein, Verbindungen von dem Typus

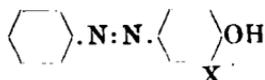


dagegen ebenso stark oder noch stärker abnorm als die Stammsubstanz.

Sind dagegen die Paraoxyazoverbindungen Phenole, so müssen umgekehrt die Körper von dem Schema



stark abnorm, die isomeren Substanzen



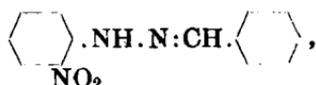
aber schwach abnorm oder ganz normal sein.

Dass diese Folgerung für echte Phenylhydrazone zutrifft, zeigen die oben mitgetheilten Bestimmungen an substituirten Benzylidenphenylhydrazinen, denn die schwache Anomalie der Stammsubstanz wird wesentlich verstärkt durch den Eintritt einer Nitrogruppe an einer beliebigen Stelle des Aldehydrestes; sie verschwindet dagegen gänzlich, wenn ein negativer Substituent in Orthostellung zur Imidogruppe tritt.

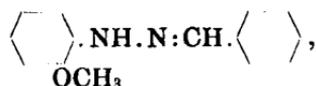
Die drei Nitrobenzylidenphenylhydrazine,



sind kryoskopisch abnorm, das Benzyliden-*o*-nitrophenylhydrazin,

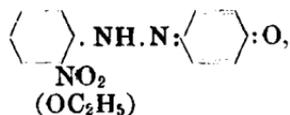


und das Benzyliden-*o*-anisylphenylhydrazin,



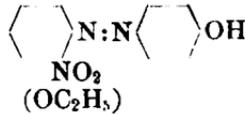
dagegen normal.

Dagegen widersprechen die kryoskopischen Beobachtungen, die früher und neuerdings bei den Paraoxyazokörpern gemacht worden sind, durchaus der Annahme, dass diese Substanzen Hydrazone sind. Schon früher wurde hervorgehoben, dass Verbindungen wie *o*-Nitrobenzolazophenol, *o*-Aethoxybenzolazophenol u. s. w. in Naphtalin besonders stark abnorm sind. Hr. Mann hat diese Substanzen erneut in *p*-Dibrombenzol untersucht und die früheren Beobachtungen bestätigt (vergl. Tabelle II und Fig. 2). Entsprechen diese Verbindungen dem Schema



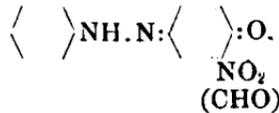
so sollten sie normal sein, zum mindesten erheblich schwächer

abnorm als die Stammsubstanz. Dass das Gegentheil der Fall ist, beweist, dass die Körper Phenole von der Formel

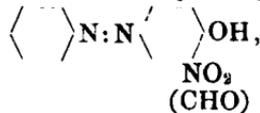


sind.

Umgekehrt haben sich zwei früher noch nicht untersuchte Paraoxyazokörper, das Benzolazo-*o*-nitrophenol und der Benzolazosalicylaldehyd, in *p*-Dibrombenzol als normal erwiesen. Giebt man diesen Verbindungen die Hydrazoneformel



so ist ihr kryoskopisches Verhalten vollkommen unverständlich, denn diese Formel lässt eine stärkere Anomalie als die der Stammsubstanz erwarten. Fasst man die beiden Körper dagegen als Phenole,



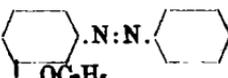
auf, so entspricht ihr Verhalten der allgemeinen Regel, dass stark negative Substituenten in Orthostellung zum Phenolhydroxyl die kryoskopische Anomalie der Phenole sehr abschwächen oder vernichten.

Tabelle II und Figur 2 geben eine Uebersicht über die Versuche, die Hr. Mann mit diesen Oxyazokörpern ausgeführt hat.

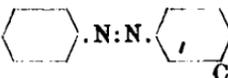
Tabelle II.
Oxyazokörper.

Lösungsmittel	Substanz	Beobachtete Erniedrigung	Mol. Substanz auf 1 g. Mol. Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gewicht in Procenten
κ	κ				
1. Benzolazophenol, $\langle \rangle \text{N:N} \langle \rangle \text{OH} = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2 = 198.$					
20.0	0.1192	0.385	0.71	192	- 3.1
20.0	0.3800	1.088	2.27	217	+ 9.3
20.0	0.6286	1.695	3.75	230	+ 16.1
20.0	0.9250	2.295	5.51	250	+ 26.2
2. <i>o</i> -Nitrobenzolazophenol, $\langle \rangle \text{N:N} \langle \rangle \text{OH} = \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 = 243.$					
			NO_2		
20.0	0.1120	0.267	0.54	260	+ 7.0
20.0	0.2862	0.614	1.39	289	+ 19.0
20.0	0.5339	1.054	2.59	314	+ 29.2
20.0	0.5785	1.117	2.81	321	+ 32.2

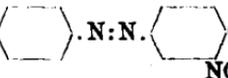
Lösungs- mittel	Substanz	Beobachtete Erniedrigung	$\frac{\text{Mo}}{100}$ Substanz auf 1 g - Mol. Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gewicht in Procenten
μ	μ				

3. *o*-Aethoxybenzolazophenol,  $\text{OH} = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = 242.$

20.0	0.1558	0.859	0.76	269	+ 11.2
20.0	0.3912	0.886	1.91	290	+ 19.9
20.0	0.7026	1.268	3.48	345	+ 42.5
20.0	1.1495	1.883	5.61	389	+ 60.6

4. Benzolazosalicylaldehyd,  $\text{OH} = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = 226.$

20.0	0.1245	0.359	0.65	215	- 4.9
20.0	0.3104	0.887	1.62	217	- 4.0
20.0	0.5371	1.500	2.81	222	- 1.8
20.0	0.9075	2.468	4.74	228	+ 1.1
20.0	0.0680	0.198	0.36	218	- 3.3
20.0	0.2819	0.773	1.49	229	+ 1.1
20.0	0.5217	1.397	2.72	232	+ 2.4
20.0	1.0508	2.690	5.49	242	+ 7.2

5. Benzolazo-*o*-nitrophenol,  $\text{OH} = \text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 = 243.$

20.0	0.0004	0.284	0.44	240	- 1.4
20.0	0.3209	0.784	1.56	254	+ 4.4
20.0	0.6163	1.504	2.99	254	+ 4.6
20.0	1.2053	2.817	5.85	265	+ 9.1
20.0	0.3958	0.957	1.92		+ 5.5
20.0	0.7434	1.753	3.61	263	+ 8.2
20.0	1.3978	3.230	6.79	268	+ 10.5
20.0	0.4089	1.054	1.99	241	- 1.0
20.0	0.539	1.846	3.66	253	+ 4.2
20.0	1.2047	2.810	5.85	266	+ 9.3
20.0	0.1658	0.420	0.81	245	+ 0.7
20.0	0.4122	1.025	2.00	249	+ 2.6
20.0	0.7786	1.875	3.78	257	+ 5.9
20.0	1.8680	3.190	6.64	266	+ 9.4

Die mitgetheilten kryoskopischen Bestimmungen sprechen somit mit vollster Bestimmtheit dafür, dass Paraoxyazoverbindungen Phenole und nicht Chinonhydrazone sind. Allerdings sind die bisher auf kryoskopischem Gebiete erkannten Gesetzmässigkeiten zur Zeit noch rein empirischer Natur, da man die Ursache, auf der diese Gesetzmässigkeiten in letzter Linie beruhen, noch nicht kennt. Aber

gerade die hier in Frage kommenden Regelmässigkeiten sind durch so zahlreiche Beobachtungen an den verschiedensten Körpern immer von Neuem bestätigt worden und stehen unter einander in einem so

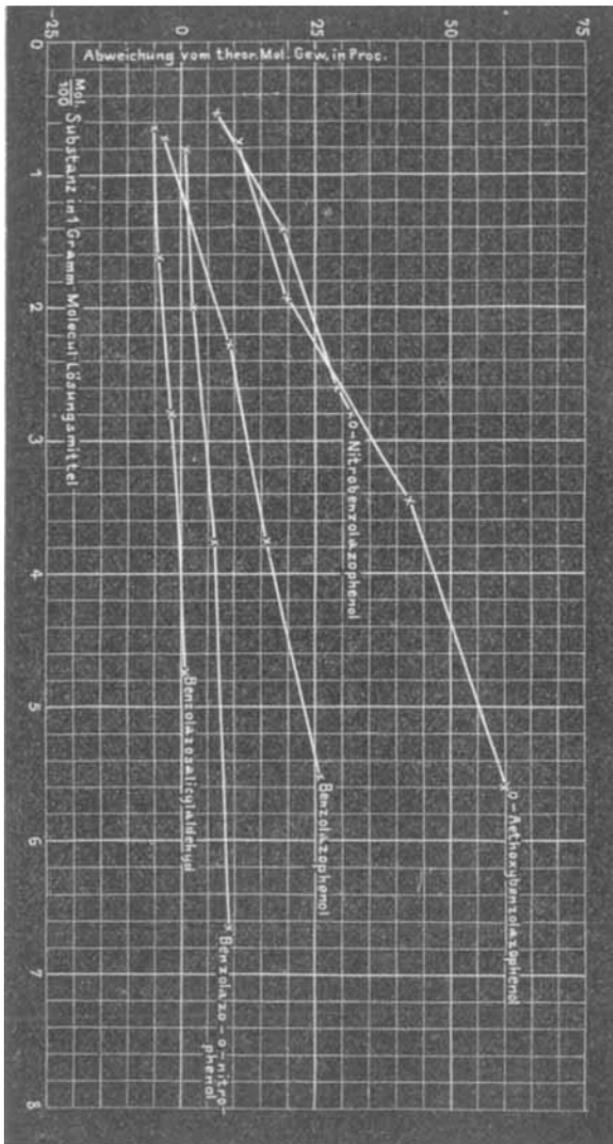


Fig. 2.
Oxyazokörper.

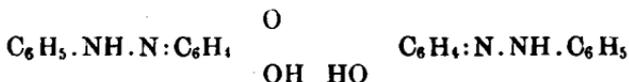
klaren, gesetzmässigen Zusammenhang, dass an ihrer allgemeinen Giltigkeit nicht wohl zu zweifeln ist und den aus ihnen gezogenen Schlüssen meines Erachtens ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zukommt.

Die Ergebnisse der beiden, von Hantzsch und mir angewandten physikalisch-chemischen Methoden, stehen also in einem vorläufig unlosbaren Widerspruch zu einander.

Indessen scheinen mir auch die rein chemischen Thatsachen überwiegend zu Gunsten der Phenolformel für die Paraoxyazoverbindungen zu sprechen.

Wenn Hantzsch gegen die Phenolnatur dieser Körper den Umstand anführt, dass sie auf Lakmuspapier nicht reagiren, so ist dazu zu bemerken, dass auch unzweifelhaft echte Phenole, wie z. B. das Thymol, gegen Lakmus indifferent sind.

Grossen Werth legt Hantzsch auf die Existenz von Hydraten gewisser Paraoxyazokörper, denen er die Formel $C_6H_5.NH.N:C_6H_4$ $\begin{matrix} OH \\ < \\ OH \end{matrix}$ erteilt. Dann wären aber die viel häufigeren Hydrate von Oxyazokörpern, die nur $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten, als Verbindungen von dem Schema:

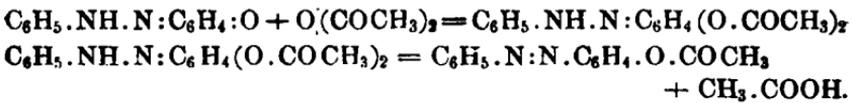


aufzufassen, da kein Grund vorliegt, von den beiden Arten Hydraten, die unter den gleichen Bedingungen entstehen, die einen als chemische Verbindungen, die anderen als sogenannte molekulare Additionsproducte anzusehen. Die Frage nach der Constitution dieser wasserärmeren Hydrate liesse sich voraussichtlich durch kryoskopische Versuche, wie sie Hantzsch bei den wasserreicheren Verbindungen angestellt hat, entscheiden. Erst wenn der Nachweis erbracht ist, dass den Hydraten mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser thatsächlich obige Constitution zukommt, könnte meines Erachtens die Existenz der verschiedenen Hydrate im Sinne von Hantzsch als Argument zu Gunsten der Hydrazonformel verwerthet werden.

Die Thatsache, dass die Paraoxyazokörper leichter Salze bilden als die Orthoverbindungen, wird durch die Hantzsch'sche Annahme, dass Orthochinonhydrazone stabilere Pseudosäuren sind als Parachinonhydrazone, nur umschrieben, aber nicht erklärt. Fasst man dagegen die Paraverbindungen als Phenole, die Orthoderivate als Chinonhydrazone auf, so ergibt sich ihr ungleiches Verhalten direct aus ihrer verschiedenen Constitution.

Essigsäureanhydrid führt nach Hantzsch auch in kalter benzolischer Lösung Oxyazobenzol in die Acetylverbindung von der Formel $C_6H_5.N:N.C_6H_4.OC_2H_3O$ über. Um diese Reaction mit Hilfe der Chinonhydrazonformel zu erklären, muss Hantzsch annehmen, dass sich zunächst ein Molekül Essigsäureanhydrid

anlagert und darauf Essigsäure abgespalten wird, im Sinne folgender Gleichungen:

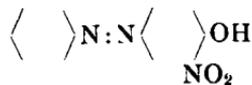


Eine derartige Anlagerung unter den angegebenen Verhältnissen ist jedoch wenig wahrscheinlich; zu erwarten wäre vielmehr Acetylierung der Imidogruppe, also Bildung der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$, deren Existenzfähigkeit nach den Versuchen von Mc. Pherson¹⁾ nicht zu bezweifeln ist. Die Entstehung des isomeren Phenolderivates ergibt sich ungezwungen nur, wenn auch die Stammsubstanz ein Phenol ist.

Dasselbe folgt aus den bekannten Versuchen von H. Goldschmidt und Rosell²⁾ über die Einwirkung von Phenylcyanat auf Oxyazokörper. Aus den Paraverbindungen entstehen Urethane von dem allgemeinen Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, nicht Harnstoffe von dem Schema

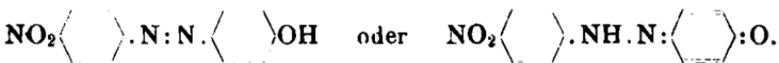
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Im Widerspruch mit der Phenolformel des Oxyazobenzols schien dagegen sein Verhalten bei der Nitrirung zu stehen. Als Phenol sollte es in der Phenolhälfte seines Moleküls leichter substituierbar sein als in der anderen; als erstes Product der Nitrirung wäre somit ein Körper von der Formel

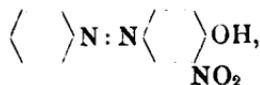


zu erwarten.

Thatsächlich erhielt jedoch Noelting³⁾ bei der Nitrirung des Oxyazobenzols in schwefelsaurer Lösung die Verbindung



Versuche, die ich hierüber begonnen hatte, wurden durch gleichartige von J. T. Hewitt⁴⁾ überholt, dem die Aufklärung des scheinbaren Widerspruchs gelungen ist. Hewitt fand nämlich, dass bei Einwirkung schwach erwärmter, verdünnter Salpetersäure auf trocknes Oxyazobenzol in der That das erwartete Benzolazo-*o*-nitrophenol,



¹⁾ Diese Berichte 28, 2414.

²⁾ Diese Berichte 23, 487.

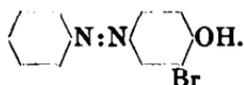
³⁾ Diese Berichte 20, 2997.

⁴⁾ Trans. Chem. Soc. 1900, 99.

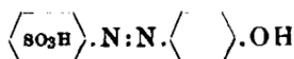
in guter Ausbeute entsteht, während man bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure das Noelting'sche *p*-Nitrobenzolzophenol erhält.

In dem verschiedenen Verlauf der Nitrirung unter den angegebenen Bedingungen erblicke ich einen schwer wiegenden Beweisgrund für die Phenolformel des Oxyazobenzols. In freiem Zustande reagirt das Oxyazobenzol als Phenol; bringt man es aber mit starken Mineralsäuren zusammen, so bilden sich Salze, die sich, gemäss der Auffassung von Hantzsch, vom Chinonphenylhydrazon ableiten. Daher tritt in diesem Fall die Nitrogruppe in die andere Hälfte des Moleküls ein, da, wie Hewitt bereits angeführt hat, aromatische Basen leichter nitrirbar sind als Chinone.

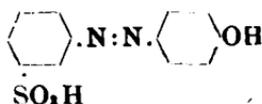
Ganz analog verhält sich nach einer gefälligen brieflichen Mittheilung von Hrn. Hewitt Oxyazobenzol gegen Brom. Arbeitet man unter Bedingungen, welche die Bildung eines Hydrobromids gestatten, oder, wie bei dem Noelting'schen Versuch, in concentrirt schwefelsaurer Lösung, so reagirt die Verbindung als Hydrazonsalz; das Brom tritt dem zu Folge in die sauerstofffreie Molekülhälfte. Verhindert man dagegen die Salzbildung, so liefert das Oxyazobenzol als Phenol in normaler Weise zunächst das Orthosubstitutionsproduct



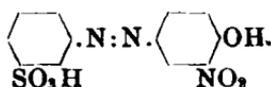
Bemerkenswerth ist ferner die Thatsache, dass sich nach Beobachtungen von Täuber¹⁾ die Sulfosäuren des Oxyazobenzols vom dem allgemeinen Schema



bei der Nitrirung anders verhalten als die Stammsubstanz. In den bisher untersuchten Fällen erfolgt nämlich der Eintritt der Nitrogruppe bei diesen Substanzen regelmässig in der Phenolhälfte des Moleküls, auch wenn man in concentrirter schwefelsaurer Lösung arbeitet und die Parastellung zur Azogruppe in dem anderen Benzolkern frei ist. So entsteht beispielsweise aus der Verbindung

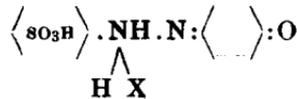


das Nitroderivat



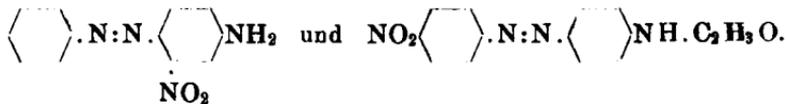
¹⁾ Diese Berichte 26, 1872.

Diese Erscheinung ist nach den oben gemachten Angaben leicht verständlich, da die negative Sulfogruppe Salzbildung im Sinne des Schemas

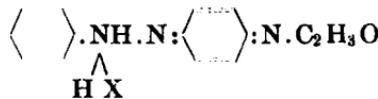


verhindert und daher jene Oxyazobenzolsulfosäuren auch in stark saurer Lösung ihren Phenolcharakter bewahren. Ob diese Regel ausnahmslos zutrifft, lässt sich freilich aus den bisher bekannten Beispielen noch nicht mit Sicherheit entnehmen; erwünscht wäre besonders eine Untersuchung derartiger *o*-Sulfosäuren in dieser Richtung.

Endlich darf in diesem Zusammenhang auch auf das verschiedene Verhalten von *p*-Amidoazokörpern und ihren Acylverbindungen bei der Nitrirung in schwefelsaurer Lösung hingewiesen werden. Die freien Amidokörper werden in der basischen Hälfte des Moleküls nitriert, ihre Acetylverbindungen dagegen in der nichtsubstituirten Hälfte; man erhält also beispielsweise die Verbindungen



Im ersten Falle ist die Amidogruppe die salzbildende Gruppe, in der schwefelsauren Lösung befindet sich dementsprechend das Sulfat des echten Amidoazobenzols. Durch die Acetylrung wird dagegen die basische Natur der Amidogruppe so weit abgeschwächt, dass sich in der sauren Lösung Salze von dem Typus



bilden können, und daraus erklärt sich der verschiedene Verlauf der Nitrirung.

Den aufgeführten, chemischen und physikalisch-chemischen Thatsachen, welche übereinstimmend für die Phenolnatur der *p*-Oxyazokörper sprechen, steht allein der von Hantzsch beobachtete elektrochemische Gegensatz zwischen diesen Substanzen und ihren Alkalisalzen gegenüber. Ich verkenne keineswegs die Wichtigkeit dieser interessanten Thatsache, aber ich bin der Ansicht, dass sie allein nicht gegenüber der Summe der entgegenstehenden Momente den Ausschlag dafür geben darf, die *p*-Oxyazokörper entgegen ihrem gesammten sonstigen chemischen Verhalten als Chinonphenylhydrazone anzusehen.

Meines Erachtens begegnet die Anwendung der Theorie der Pseudosäuren auf die *p*-Oxyazokörper so vielen Schwierigkeiten, dass

ich der Ansicht Hantzsch's, die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen endgültig in dem von ihm vertretenen Sinne entschieden zu haben, nicht beistimmen kann. Ich bin vielmehr nach wie vor der Meinung, dass man auf Grund des zur Zeit vorliegenden That-sachenmaterials der chemischen Natur der Oxyazoverbindungen am besten gerecht wird, wenn man an der Trennung dieser Substanzen in Chinonhydrazone = Orthoderivate und echte Phenole = Para-verbindingen festhält.

Hrn. G. Mann sage ich für die eifrige und sorgfältige Ausführung des experimentellen Theils dieser Arbeit meinen besten Dank.
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

218. Otto N. Witt und Walter Theel: Beiträge zur Kenntniss der Ceriterden.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hr. Otto N. Witt.)

Die chemische Industrie hat das berechtigte Streben, bei ihrer Arbeit keinerlei werthlose Nebenproducte aufkommen zu lassen. Wo sich solche dennoch einstellen, da besteht der einzig gangbare Weg zur Beseitigung des Uebelstandes in einer genauen Erforschung des unverwerthbaren Erzeugnisses. Es ist bekannt, mit welchem Erfolge dieser Weg betreten worden ist, als es sich darum handelte, die lästigen Nebenproducte der Gasfabrication zu Nutzen zu machen.

Seit der Mitte der neunziger Jahre hat sich ein neuer Zweig der chemischen Industrie entwickelt, welcher sich mit der Herstellung der für die Gasglühlichtbeleuchtung erforderlichen Thorium- und Cer-Salze beschäftigt. Die Gasglühkörper enthalten durchschnittlich 99 pCt. Thoriumoxyd und 1 pCt. Cerioxyd, und etwa im gleichen Verhältniss steht der Verbrauch an Nitraten der beiden Metalle, welche zur Imprägnirung der Glühstrümpfe benutzt werden. Der nächstliegende Weg zur Gewinnung dieser Salze wäre der, die Thorverbindungen aus Thorit, welcher etwa 60—70 pCt. Thorerde enthält, herzustellen, das erforderliche Cer aber aus Cerit zu gewinnen, welcher mindestens 50 pCt. Cerioxyd zu liefern vermag, und dessen bekanntes Vorkommen in Schweden reichlich genug zu sein scheint, um auf lange Zeit hinaus dem Bedarf zu genügen. Beide Mineralien sind Silicate und durch Säuren leicht aufschliessbar. In der That hat man im Anfang auf diese Weise gearbeitet. Sehr bald aber stellte es sich heraus, dass der Thorit in Norwegen nicht in annähernd denjenigen Mengen aufgefunden werden konnte, welche erforderlich gewesen wären, um dem Bedarf der Gasglühlichtindustrie