

6. Die Reihenfolge der Löslichkeiten der in erster Linie zu vergleichenden Hexahydrate von Chloraten und Nitraten verräth keine Beziehung; aber es zeigt sich eine analoge Folge bei den rückwärts verlängerten Curven, die mit der für normale Lösungen ermittelten Spannungsreihe zusammenfällt.

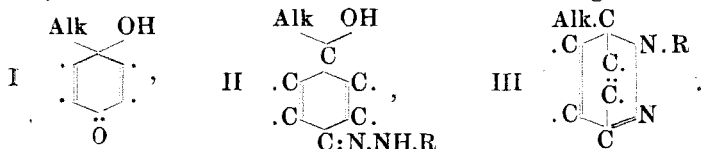
7. Der Wasserverlust ist mit einer tiefgehenden Zersetzung des Salz moleküls verbunden.

Charlottenburg, März 1902.

225. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Hydrazinbasen auf Chinole, nebst Bemerkungen zur Geschichte der Chinole.

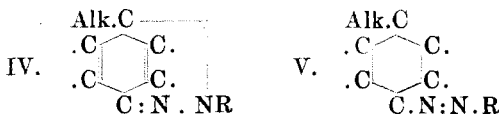
(Eingegangen am 26. März 1902.)

Ich habe in meiner ersten Abhandlung über Chinole (I) mitgetheilt, dass die aus Letzteren unter der Einwirkung von *p*-Ni-



trophenylhydrazin und von Semicarbazid entstehenden Hydrazone (II) sich spontan anhydrisiren; die Producte des Anhydrisirungsvorganges wurden als bicyclische Chinolderivate (III) betrachtet¹⁾.

Die in dieser Formel wiedergegebene Auffassungsweise hat sich als unrichtig erwiesen. Auf experimentellem Wege liess sich feststellen, dass der Austritt der Wassermolekel aus den Chinolhydrazonen mit einer Bindungsverschiebung verknüpft ist; jene Anhydride sind keine bicyclischen Chinolabkömmlinge, sondern monocyclische Azokörper, also Benzolderivate im engeren Sinne des Worts. Das frühere Symbol (IV) ist daher durch das Folgende (V) zu ersetzen²⁾.

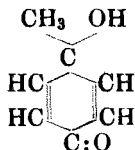


Das Irrthümliche meiner ursprünglichen Deutung wurde mir klar bei Gelegenheit einer (noch unabgeschlossenen) Untersuchung über

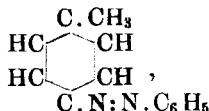
¹⁾ Diese Berichte 33, 3621 [1900]; ferner *ibid.* S. 3656, 3657.

²⁾ Die Bedeutung der Arylhydrazinreaction für die Constitution der Chinole (diese Berichte 33, 3621 [1900]) wird dadurch selbstredend nicht berührt.

die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chinole. Ich erhielt aus Toluchinol,

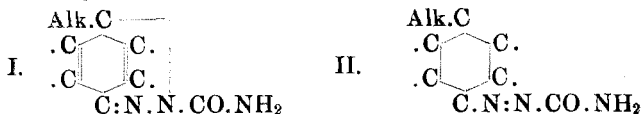


wiederum an Stelle des Hydrazons das Anhydrid; die Eigenschaften des Letzteren erinnerten in diesem Fall aber so unverkennbar an das Azobenzol, dass ich nicht zweifelte, ein Homologes dieser Verbindung, nämlich das *p*-Tolylazophenyl,

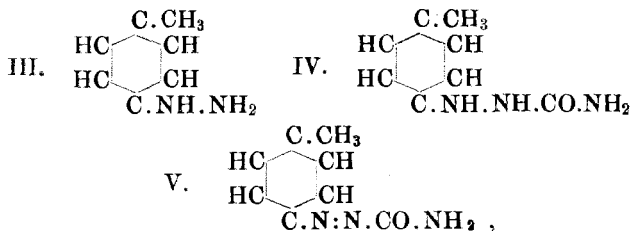


unter Händen zu haben. Ich stellte den Azokörper daraufhin aus Nitrosobenzol und *p*-Toluidin dar und überzeugte mich von seiner Identität mit dem Product der Toluchinol-Phenylhydrazin-Reaction.

Dass auch die aus Chinolen und Semicarbazid entstehenden Condensationsproducte nicht alicyclischer Natur (I), sondern Azokörper und zwar Arylazocarbonamide (II) sind:



liess sich ebenfalls synthetisch beweisen: *p*-Tolylhydrazin (III) wurde in sein Semicarbazid (IV) verwandelt, Letzteres zum *p*-Tolylazocarbonamid (V) oxydirt:

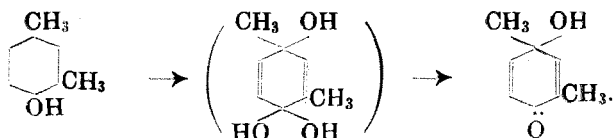


und schliesslich festgestellt, dass dieses Azocarbonamid identisch ist mit dem aus Toluchinol und Semicarbazid entstehenden Condensationsproduct.

Im Verhalten gegen Hydrazinbasen documentirt sich demnach eine schon früher¹⁾ hervorgehobene Eigenschaft der Chinole: ihre Neigung zur Rückbildung des »echten« Benzoltypus.

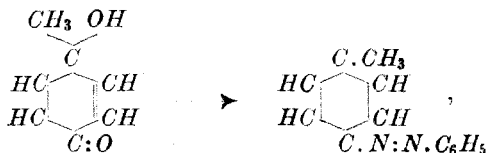
¹⁾ Diese Berichte 33, 3618 [1900]. s. a. Auwers ibid. 35, 452 [1902].

Die übrigen Resultate der (nach einiger Unterbrechung erst kürzlich wieder aufgenommenen) Untersuchungen über Chinole sollen später mitgeteilt werden. Heute sei nur bemerkt, dass es möglich ist, die »einfachsten« Chinole durch directe Oxydation paraalkylierter Phenole darzustellen; so habe ich beispielsweise das asymmetrische *m*-Xylenol mittels Sulfomonopersäure zu dem (zuerst aus *as*-*m*-Xylylhydroxylamin erhaltenen¹⁾ 2.4-Dimethylchinol oxydiren können:



Experimentelles.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 4-Methylchinol²⁾ (Toluchinol),



4 g Toluchinol, in wenig Wasser gelöst, wurden 6 Stunden mit 3.5 g Phenylhydrazin auf der Maschine geschüttelt. Nach dieser Zeit war der Geruch der Base fast völlig verschwunden und an den Gefäßwänden eine zähe, knetbare, allmählich an Consistenz zunehmende Masse abgesetzt. Als man einen Dampfstrom durch die Flüssigkeit trieb, nahm derselbe ein orangegelbes, alsbald blättrigkrystallinisch erstarrendes Oel mit sich, während im Destillationskolben ein in der Kälte festes, dunkles Harz (das noch untersucht werden soll) zurückblieb. Da der dampfflüchtige Körper auch nach mehrstündiger Destillation immer noch in ganz geringer, aber nicht abnehmender Menge in Form feiner irisirender Blättchen übergieng, so wurde die Operation unterbrochen — in der Meinung³⁾, dass jene Blättchen durch die Einwirkung des Dampfs auf die rückständige Substanz andauernd neu erzeugt werde.

Die im Destillat suspendirten Krystalle erwiesen sich als einheitlich; sämtliche Fractionen zeigten den gleichen Schmelzpunkt, und zwar denjenigen des *p*-Tolylazophenyls. Ihr Gewicht betrug 0.55 g.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3642. [1900].

²⁾ Bezeichnungweise s. Diese Berichte 33, 3624 (Note 2) [1900].

³⁾ Ob dieselbe richtig ist, soll noch geprüft werden.

0.1165 g Sbst.: 0.3395 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.1167 g Sbst.: 15.2 ccm N (17.5°, 724 mm).

C₁₃H₁₂N₂. Ber. C 79.59, H 6.12, N 14.28.

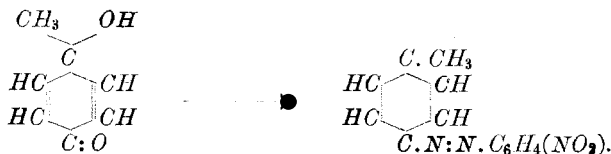
Gef. » 79.48, » 6.34, » 14.33.

p-Tolylazophenyl krystallisirt in hellorangerothern (bei dünner Schicht orangegelben), bronceglänzenden Blättern vom Schmp.¹⁾ 69.5—70.5°, ist leicht mit Dampf flüchtig und ertheilt demselben einen süsslichen, sehr an Azobenzol erinnernden Geruch. Es sublimirt schon bei 80—90° in orangegefärbten, feinen Blättchen. Rauchende Salzsäure löst es und setzt es beim Verdünnen mit Wasser wieder ab.

Löslichkeit: Alkohol: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Benzol: kalt leicht, heiss äusserst leicht. — Ligroin: kalt reichlich, heiss sehr reichlich. — Aether: leicht.

Ein vergleichshalber nach Mills²⁾ aus Nitrosobenzol und *p*-Toluidin dargestelltes Präparat von *p*-Tolylazophenyl erwies sich mit dem aus Toluchinol erhaltenen identisch. Die bisherigen (theils erheblich untereinander und von der meinigen abweichenden) Schmelzpunktangaben sind von Jacobson und Lischke³⁾ zusammengestellt.

Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin auf Toluchinol,



1.25 g *p*-Nitrophenylhydrazin werden in wenig stark verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 1 g Toluchinol versetzt. Der Azokörper scheidet sich fast augenblicklich aus. Er wurde nach drei Stunden abgesaugt und gründlich nachgewaschen: 1.6 g hell orange gefärbte, fast analysenreine Krystallflocken.

p-Tolylazo-*p*-Nitrophenyl erscheint aus langsam erkaltender Lösung in ponceaurothen, etwas verfilzten, stark diamantglänzenden Nadeln; bei rascher Krystallisation ist die Farbe heller, gelbstichiger. Schmp. 181°; erweicht schon bei 180° (Bad 160°).

Löslichkeit: Aether: warm ziemlich schwer, kalt schwer. — Alkohol: heiss ziemlich schwer, kalt sehr schwer. — Chloroform: kalt leicht, heiss sehr leicht; die concentrirte Chloroformlösung wird durch Alkohol gefällt. — Aceton: heiss ziemlich leicht, kalt schwer. — Ligroin: heiss leicht, kalt sehr schwer.

¹⁾ Alle Schmelzpunktangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer, sind also kaum correcturbedürftig.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 929 [1895].

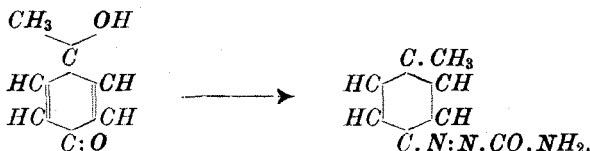
³⁾ Ann. d. Chem. 303, 369 [1898].

0.1231 g Sbst.: 0.2908 g CO₂, 0.0475 g H₂O.

C₁₃H₁₁N₃O₂. Ber. C 64.73, H 4.56.

Gef. » 64.43, » 4.29.

Einwirkung von Semicarbazid auf Toluchinol,



Wenn man die mit Natriumacetat versetzte Lösung von (0.7 g) Semicarbazidchlorhydrat mit der concentrirten, wässrigen Lösung von (0.75 g) Toluchinol vermischt, färbt sie sich sofort gelb und scheidet das Tolylazocarbonamid nach wenigen Minuten in gelbrothen Krystallen aus. Nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt und gut mit Wasser ausgewaschen, beträgt es 0.75 g und ist nach Ausweis des Schmelzpunkts fast analysenrein; eine weitere Menge kann dem Filtrat durch Aether entzogen werden.

p-Tolylazocarbonamid bildet (aus Wasser hell-)orangerothe, bronceglänzende Blättchen oder flache Nadeln vom Schmp. 141.5–142° (Bad 110°). Löslichkeit:

Wasser: kochend ziemlich leicht, kalt schwer. — Aether: leicht. — Alkohol: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Chloroform: heiss sehr leicht, kalt leicht. — Aceton: äusserst leicht. — Benzol: heiss leicht, kalt sehr schwer. — Ligroin: heiss ziemlich schwer, kalt sehr schwer.

0.1161 g Sbst.: 0.2499 g CO₂.

C₈H₉N₃O. Ber. C 58.88. Gef. C 58.70.

Versetzt man die Acetonlösung mit einem Tropfen methylalkoholischem Kali (zuviel löst die Fällung wieder auf!), so krystallisirt das Kaliumsalz in gelben, bronceglänzenden Blättchen aus. Die Reaction ist ganz so wie beim Phenylazocarbonamid¹⁾.

Zum Zweck der

Synthese des p-Tolylazocarbonamids

befolgte ich die vortreffliche Methode, welche Widmann²⁾ für die Darstellung des Phenylazocarbonamids empfohlen hat.

Paratolylysemicarbazid, C₆H₄(CH₃).NH.NH.CO.NH₂, scheidet sich als dicker Krystallbrei aus, wenn man concentrirte, wässrige, äquimolekulare Lösungen von salzsaurem *p*-Tolylydrazin und Kaliumcyanat vermischt.

¹⁾ Thiele, diese Berichte 28, 2600 [1896].

²⁾ ibid. 28, 1925 [1896].

Atlasglänzende, weisse Blättchen oder flache Nadeln vom Schmp. 190—191° (Bad 185°), in kochendem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer, in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem sehr viel weniger löslich.

0.1196 g Sbst.: 27.3 ccm N (17°, 726 mm).

$C_8H_{11}N_3O$. Ber. N 25.45. Gef. N 25.26.

Paratolylazocarbonamid, $C_6H_4(CH_3).N:N.CO.NH_2$.

3.6 g Tolysemicarbazid wurden in etwa 80 ccm kochendem Wasser gelöst und mit der heissen Lösung von 2.5 g Kaliumpermanganat und 16 ccm normaler Schwefelsäure in 40 ccm Wasser innerhalb 3 Minuten tropfenweise versetzt. Unter Gasentwicklung und Abscheidung von Braunstein findet augenblickliche Reduction statt. Die siedend filtrirte Lösung setzt beim Erkalten 2.3 g ganz reines Tolyazocarbonamid in atlasglänzenden, goldschimmernden, hell orange gefärbten, flachen Nadeln ab; bei abermaliger Extraction mit heissem Wasser giebt der Braunstein¹⁾ weitere Mengen. Gesamtausbeute an analysenreinem Präparat 2.7 g.

0.1063 g Sbst.: 25 ccm N (18.5°, 723 mm).

$C_8H_9N_3O$. Ber. N 25.76. Gef. N 25.70.

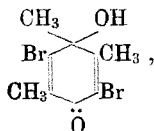
Das synthetische Tolyazocarbonamid erwies sich identisch mit dem aus Toluchinol und Semicarbazid erhaltenen.

Bei dieser Untersuchung hat mich Hr. Henry Destraz in dankenswerthester Weise unterstützt.

Anhang: Zur Geschichte der Chinole.

Am Schluss meiner Abhandlung über Arylhydroxylamin-Umlagerung findet sich folgende Stelle²⁾:

»Von Zincke und Auwers ist im Laufe der letzten Jahre eine Reihe »alkaliunlöslicher Oxydationsproducte« aus Phenolen und Phenolbromiden erhalten worden, deren Verhalten . . . sehr eigenartig ist. Sollten sich die in letzter Zeit von den Entdeckern vorgeschlagenen Formeln, z. B.



bewahrheiten, so wäre damit die constitutionelle Zusammengehörigkeit der Zincke-Auwers'schen Körper einerseits und der Chinole andererseits erwiesen. Hoffentlich wird das eingehende Studium der Letzteren (mit dem ich

¹⁾ Zum Schluss wurde derselbe noch mit Chloroform extrahirt und das von Letzterem Aufgenommene aus Wasser krystallisirt.

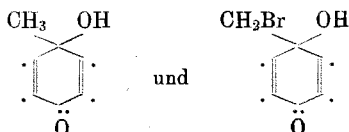
²⁾ Diese Berichte 33, 3621 [1900].

beschäftigt bin) auch zur Aufklärung jener interessanten Phenolabkömmlinge einiges beitragen.«

Zincke¹⁾ ist der Ansicht, dass dieser »kurze Hinweis den tatsächlichen Verhältnissen in keiner Weise Rechnung trägt und nur irreführen kann«. Glaubt er doch »die Constitution seiner chlorhaltigen Verbindung (eines gechlorten Chinols, wie man jetzt weiss), ebenso sicher nachgewiesen zu haben, wie ich diejenige der chlorfreien Chinole«.

Bei voller Würdigung der grossen Verdienste, welche sich Zincke um die Chemie der »abnormen« Phenolderivate erworben hat, kann ich diesen Worten doch nicht zustimmen. Statt meine Gründe im Einzelnen darzulegen (was ziemlich weitläufig sein würde), begnüge ich mich damit, einen Ausspruch von Auwers²⁾ zu citiren, welcher über die fragliche Angelegenheit folgendermassen urtheilt:

»Die bisherigen Untersuchungen haben für diese Körper (die alkalilöslichen Oxydationsproducte gewisser Phenole und Pseudophenole), die von Zincke vorgeschlagenen Formeln



wahrscheinlich gemacht, doch fehlte bisher ein strenger Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung.«

Auwers hat es denn auch für nöthig erachtet, *lange nach dem Erscheinen der Zincke'schen Arbeiten und etwa ein Jahr nach der Publication meiner Chinolabhandlung*, die Formeln der Zincke-Auwers'schen Körper endgültig festzustellen; bekanntlich kam er dabei zu dem Resultat, dass dieselben structurell zur Klasse der Bamberger'schen Chinole gehören. Dass diese Zusammengehörigkeit von vornherein recht wahrscheinlich war, habe ich niemals bestritten. Wie anfechtbar Zincke's Ausspruch ist, geht auch daraus hervor, dass Auwers zum Gegenstand seiner Beweisführung nicht ein (halogenirtes) Chinol selbst, sondern ein Derivat desselben gewählt hat, da die antireactiv wirkenden Substituenten in jenem die directe Beweisführung erschweren. Ich hatte bei meinen »einfachen« (unsubstituirt) Chinolen mit solchen Schwierigkeiten nicht zu kämpfen und konnte ihre chemische Natur unmittelbar klarlegen.

Es liegt mir durchaus fern, die Entdeckung der (monocyclischen) Chinole für mich in Anspruch zu nehmen; dies Verdienst gebührt unzweifelhaft Zincke. Wohl aber glaube ich, die Constitution dieser Körper zuerst einwandfrei nachgewiesen, einen principiell neuen Weg

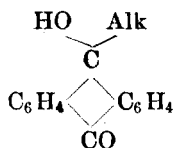
¹⁾ Diese Berichte 34, 253 [1901].

²⁾ Diese Berichte 35, 425 [1902].

zu ihrer Darstellung aufgefunden und ferner gewisse, sehr charakteristische Reactionen derselben erkannt zu haben, welche den Zincke-Auwers'schen Vertretern der Chinolklasse (aus räumlichen oder sonstigen Gründen) fehlen.

Die Bedeutung der Chinole liegt für mich übrigens in erster Linie in der Thatsache, dass sie das Verständniss für die Umlagerung der Arylhydroxylamine in Aminophenole vermittelt haben.

Chinole der Anthracenreihe wie



sind schon seit Decennien bekannt; doch ist der eigenthümliche Chinolcharakter in diesen complicirten, tricyclischen Vertretern aus nahe liegenden Gründen verschleiert.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

226. Maryan Wieleżyński: Ueber einige Derivate des *p*-Aminoazobenzols.

(Eingegangen am 4. April 1902.)

Bei meinen Untersuchungen über das *p*-Aminoazobenzol gelang es mir unter anderen, auch nachstehend beschriebene Condensationsproducte desselben mit Aldehyden und organischen Säuren, bezw. deren Estern und Chloriden darzustellen.

Methoxalylaminoazobenzol. Diese Verbindung entsteht, wenn man in geschmolzenes Methyloxalat portionenweise die entsprechende Menge Aminoazobenzol einträgt und kurze Zeit erhitzt. Sie krystallisirt aus Benzol in orangegelben Blättchen, welche in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind und bei 178—179° schmelzen. Die Analyse ergab Werthe, welche auf die Verbindung $\text{CH}_3\text{O.CO.CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ stimmten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. C 63.60, H 4.59, N 14.84.

Gef. » 64.18, » 4.76, » 15.37.

Der Körper wurde in der Kälte von Kalilauge nicht angegriffen, concentrirte Schwefelsäure löste ihn mit dunkelrother Farbe. Aus dieser Lösung schied sich nach Verdünnen mit Wasser ein neuer, aus Benzol in gelben, verfilzten Nadeln krystallisirender Körper ab, der bei 196° schmolz. Die nähere Untersuchung dieses, in geringer Menge erhaltenen Productes steht noch aus.