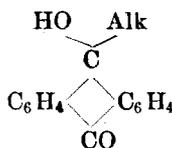


zu ihrer Darstellung aufgefunden und ferner gewisse, sehr charakteristische Reactionen derselben erkannt zu haben, welche den Zincke-Auwers'schen Vertretern der Chinolklasse (aus räumlichen oder sonstigen Gründen) fehlen.

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.

Succinyl-*p*-Aminoazobenzol. Beim Erhitzen von äquivalenten Mengen von Succinylchlorid und *p*-Aminoazobenzol in einem Probir-
röhrchen trat sofortige Condensation ein. Nach mehrmaligem Aus-
kochen des Reactionsgemisches mit verdünntem Alkohol, wobei das
gleichzeitig entstandene Aminoazobenzolchlorhydrat in Lösung ging, blieb
ein schwach gelblich gefärbter Körper zurück, der in Alkohol, Aether,
Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Eisessig wenig löslich war;
aus Amylacetat krystallisirt er in kleinen Körnern vom Schmp. 221—222°. Die
Analysenresultate stimmen mit den für die Formel $C_6H_4(N_2.C_6H_5)_2$ berechneten überein.

$C_{28}H_{24}N_6O_2$. Ber. C 70.58, H 5.04, N 17.65.
Gef. » 70.34, » 5.00, » 17.07.

Benzoyl-*p*-Aminoazobenzol. Durch Erhitzen einer alkoholi-
schen Lösung von *p*-Aminoazobenzol mit Benzoylchlorid schied sich
sofort ein Niederschlag aus, den ich, wie oben, durch Auskochen mit
Alkohol vom anhaftenden Aminoazobenzolchlorhydrat befreite. Durch
Umkristallisiren aus Benzol erhielt ich die anfangs aschgraue Sub-
stanz in kleinen, gelben, in Aether schwer löslichen Krystallkörnern,
welche sich jedoch aus Eisessig in Form von gelben, glänzenden
Blättchen vom Schmp. 205° ausschieden.

$C_{19}H_{15}N_3O$. Ber. C 75.74, H 4.98, N 13.95.
Gef. » 75.42, » 5.17, » 14.21.

Phtalyl-*p*-Aminoazobenzol. Phtalylchlorid reagirt viel ener-
gischer als das oben erwähnte Succinylchlorid. Beim Erhitzen von
Aminoazobenzol mit Phtalylchlorid ohne Verwendung eines Lösungs-
mittels entsteht nicht, wie oben, das entsprechende Anilid, sondern
das Phtalanil, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{N.C}_6H_4.N_2.C_6H_5$. Es ist unlöslich in Al-
kohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus Eisessig
in fleischfarbigen Kryställchen vom Schmp. 250°, welche beim Er-
hitzen oder Reiben elektrisch werden.

$C_{20}H_{13}N_3O_2$. Ber. C 73.39, H 4.00, N 12.87.
Gef. » 74.05, » 4.41, » 13.35.

Cinnamyliden-*p*-Aminazobenzol. Eine alkoholische Lösung
von *p*-Aminoazobenzol versetzte ich tropfenweise mit der äquivalenten
Menge von Zimmtaldehyd und erhitzte das Gemisch allmählich bis zum
Festwerden der ganzen Masse. Die so dargestellte Substanz bildete,
aus Alkohol krystallisirt, kleine, sehr leichte, orangegelbe Kryställchen,
die bei 136° schmolzen und sowohl in Benzol, als auch in Eisessig
leicht löslich waren. Nach den Analyseergebnissen lag folgende
Verbindung vor: $C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_4.N_2.C_6H_5$.

$C_{21}H_{17}N_3$. Ber. C 81.02, H 5.46, N 13.50.
{Gef. » 80.92, » 5.54, » 13.80.

Vanillyliden-*p*-Aminoazobenzol. Aequivalente Mengen von Vanillin und *p*-Aminoazobenzol wurden in alkoholischer Lösung eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das Reactionsproduct quantitativ in Form von kleinen, dunkelrothen Krystallen aus. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol besass der Körper den Schmelzpunkt 157°. Er ist in Benzol und Alkohol leicht löslich.

Die Analysenresultate stimmten vollkommen auf ein Product von der Formel: $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 72.63, H 5.13, N 12.69.

Gef. » 72.67, » 5.17, » 12.55.

Von den aliphatischen Aldehyden giebt mit *p*-Aminoazobenzol nur der Formaldehyd ein gelbes, in Alkohol und Benzol leicht lösliches, aus Schwefelkohlenstoff in gelben Krystallen sich ausscheidendes Condensationsproduct, aber in sehr geringer Ausbeute. Dieses schmilzt bei 196—200° und scheint der Formel: $\text{CH}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zu entsprechen.

Acetaldehyd, Oenanthol, Aceton reagirten garnicht.

Lemberg. Chem.-techn. Laboratorium der techn. Hochschule.

227. Franz Sachs und Croyden M. Whittaker: Ueber die Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin durch Eisessig.

[Mittheilung aus dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. April 1902.)

Die Mittheilung der HHrn. B. Rasso und K. Rülke, welche im März im Journal f. prakt. Chemie [2] 65, 97 erschienen ist, veranlasst uns, eine kleine Arbeit, welche im Wintersemester 1900/1901, also vor dem Erscheinen der ersten Arbeit von Rasso und Lummersheim¹⁾ ausgeführt wurde, zu publiciren. Auch wir wollten das von Homolka und Cornelius beschriebene Benzhydrazoin wieder darstellen, hatten dabei jedoch den gleichen negativen Erfolg, wie die HHrn. Rasso und Lummersheim. Bei dieser Arbeit konnten wir gleichfalls die jetzt auch von Rasso und Rülke aufgefundene Thatsache feststellen, dass Hydrazobenzol durch Eisessig leicht in Benzidin umgelagert wird.

Ueber die Umwandlung des Hydrazobenzols in Benzidin durch organische Substanzen liegen bereits einige Angaben vor. Von diesen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 64, 131.