

Erhitzt man Nitrosobenzol (30 g) in einem mit Kork verschlossenen Rundkolben auf kochendem Wasserbade, so zersetzt es sich nach etwa 4—5 Minuten unter Verpuffung, wobei natürlich der Kork herausgeschleudert wird. Der aus einem schwarzen, dünnflüssigen Oel bestehende Gefässinhalt, zur Hauptsache aus Azoxybenzol bestehend, wurde im einen Fall (A) direct, im anderen Fall (B) nach mehrwöchentlichem Stehen bei Winterkälte auf saure Körper verarbeitet, indem er in ätherischer Lösung mit doppeltnormaler Natronlauge ausgeschüttelt wurde. Die Säuren wurden mit Wasserdampf übergetrieben und die im Condensat abgeschiedenen goldgelben Nadeln aus Alkohol bis zur Schmelzpunktsconstanz umkrystallisirt.

Bei A wurden isolirt 0.3 g Orthooxyazoxybenzol (Schmp. 75.5—76°) und 0.02 g Isoorthoxyazoxybenzol (Schmp. 108—108.5°). B dagegen ergab 0.1 g Isoorthoxyazoxybenzol (108°) und 0.1 g Orthooxyazoxybenzol (75.5—76°); der Rest (0.1 g) ist ein Gemisch beider.

Der Versuch wurde wiederholt und zwar mit gleichem Resultat: reichlichere Bildung des Isokörpers, wenn die rohen Zersetzungsproducte vor der Aufarbeitung längere Zeit sich selbst überlassen blieben. Bei ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol lassen sich beide Orthooxyazoxybenzole ziemlich gut trennen.

Bei diesen schon vor einer Reihe von Jahren ausgeführten Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. Bogdan Szolayski, bei dem zuletzt angeführten von Hrn. Dr. Thor Scheutz auf's Beste unterstützt.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium d. eidgen. Polytechnicums.

## 264. Eugen Bamberger: Ueber hydroxylirte Azoxybenzole.

(Eingegangen am 18. April 1902.)

In der Literatur sind vier verschiedene »Oxyazoxybenzole« beschrieben:

I. »Paraoxyazoxybenzol«. Schmp. 145°. Von Kekulé und Hidegh aus *p*-Oxyazobenzol und Phosphorpentachlorid dargestellt<sup>1)</sup>.

II. Paraoxyazoxybenzol. Schmp. 156—156.5°. (Vom Verf. dieser  
III. Orthooxyazoxybenzol. Schmp. 75.5—76°. (Zeilen a. Nitroso-  
IV. Iso-Orthooxyazoxybenzol. Schmp. 108—108.5°. (benzolerhalten<sup>2)</sup>).

Das Molekulargewicht des Kekulé'schen Körpers ist nicht bestimmt; das der drei anderen entspricht der Formel  $C_{12}H_{10}N_2O_2$ .

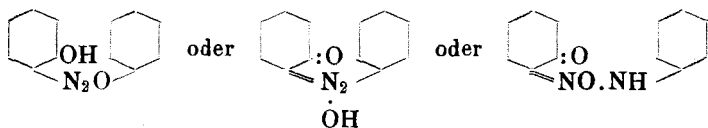
<sup>1)</sup> Diese Berichte 3, 235 [1870] und Wallach und Kiepenheuer, diese Berichte 14, 2617 [1881].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1952—1954 [1900]; s. auch die vorangehende Mittheilung.

Der nahe liegenden Vermuthung, dass die beiden Paraverbindungen in den nämlichen Formelbeziehungen zu einander stehen wie die Orthokörper, haben die Versuchsergebnisse nicht entsprochen. I und II sind offenbar viel weniger mit einander verwandt als III und IV. Während sich die Letzteren — obwohl mit verschiedener Geschwindigkeit<sup>1)</sup> — in Natronlauge auflösen, und während beide — zwar wiederum ungleich rasch — durch Permanganat zu Isodiazotaten oxydirt werden<sup>2)</sup>, unterscheiden sich I und II sehr wesentlich sowohl im Verhalten gegen Aetzlauge wie gegen Oxydationsmittel; das Paraoxyazoxybenzol vom Schmp. 145° wird im Gegensatz zu dem bei 156° schmelzenden<sup>3)</sup> weder von Alkalien aufgenommen, noch von Kaliumpermanganat angegriffen — jedenfalls nicht unter den Bedingungen, unter welchen II sehr rasch in Isodiazobenzolkalium übergeht<sup>2)</sup>. Auch wird es nach Wallach und Kiepenheuer<sup>3)</sup> von Essigsäureanhydrid nicht verändert, während das bei 156° schmelzende Präparat leicht durch dieses Agens acetylirt wird<sup>4)</sup>.

Der von Kekulé und Hidegh beschriebene Körper (Schmp. 145°) hat daher keinen<sup>3)</sup> Anspruch auf die Bezeichnung »Paraoxyazoxybenzol«, — welcher Name vielmehr dem aus Nitrosobenzol und Natronlauge erhältlichen Isomeren vom Schmp. 156—156.5° reservirt bleiben sollte, denn dieses<sup>5)</sup> ist durch die Gesammtheit seiner Eigenschaften und durch die nachfolgend mitgetheilte Synthese unzweifelhaft als parahydroxyirtes Azoxybenzol charakterisirt. Die chemische Natur des Kekulé-Hidegh'schen Präparats ist vorläufig unbekannt; einige neue, gelegentlich seiner Darstellung gemachte Beobachtungen sind im Anhang verzeichnet.

Das Verhalten der zwei Orthofarbstoffe III und IV weist keine principiellen Unterschiede auf; beide lösen sich in Natronlauge, beide sind durch Zink und Salmiak zu einem Gemisch von Orthoaminophenol und Anilin reducirbar, beide werden durch kalte, concentrirte Schwefelsäure zu Orthooxyazobenzol reducirt und beide endlich durch Permanganat in Isodiazobenzolkalium umgewandelt. Allen diesen That-sachen schliessen sich die Formeln<sup>6)</sup>



mit genügender Präcision an.

<sup>1)</sup> Siehe Note 2 auf S. 1614.

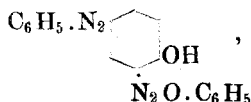
<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1958 [1900].      <sup>3)</sup> Diese Berichte 14, 2619 [1881].

<sup>4)</sup> s. die vorangehende Mittheilung.      <sup>5)</sup> Diese Berichte 33, 1953 [1900].

<sup>6)</sup> Vergl. diese Berichte 33, 1942 [1900].

Die Unterschiede im Verhalten der Isomeren III und IV gegenüber verschiedenen Reagentien scheinen zur Hauptsache nicht materieller, sondern dynamischer Natur zu sein; die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei III im allgemeinen grösser. Das gilt für die Auflösung in Aetzlauge, für die Oxydation zu Isodiazotat, für die Reduction zu Orthooxyazobenzol, für die Acetylierung und für die gleich zu erwähnende Kuppelung mit Diazobenzol.

Das Isomerieverhältniss wird durch die Salzbildung nicht aufgehoben, denn beide Körper sind aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren in unverändertem Zustand wieder abscheidbar. Dass sie Phenole sind, dafür spricht die Thatsache, dass sich sowohl III wie IV mit Diazoniumacetat in alkoholischer Lösung zu Combinationsproducten vereinigen, welche der (bisher nicht bekannten) Klasse der Azo-Azoxyfarbstoffe angehören; die entstehenden Combinationsproducte<sup>1)</sup>,



sind gänzlich von einander verschieden; in Bezug auf Bildungsgeschwindigkeit ist wiederum Orthooxyazoxybenzol III dem anderen (IV) überlegen.

Auch die Acetylalkömmlinge beider Isomeren lassen wesentliche Unterschiede erkennen.

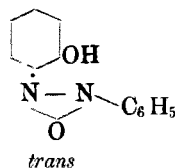
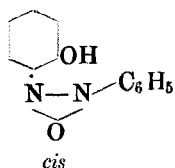
Leider mussten die vergleichenden Versuche an diesem Punkt abgebrochen werden, denn der Vorrath an der bei 108° schmelzenden Substanz war erschöpft, und zur Ergänzung desselben konnte ich mich bei der enormen Schwerzugänglichkeit des Materials nicht entschliessen. Zur Darstellung jener 1.95 g, welche im Ganzen zur Verfügung standen und von denen etwa der dritte Theil durch einen Unfall verloren ging, hatten 1330 g (nicht käufliches) Nitrosobenzol verarbeitet werden müssen — eine äusserst mühevoll und vor allem zeitraubende Operation.

Die spärlichen Versuche, auf welche das Studium dieser eigenthümlichen Isomerieverhältnisse daher beschränkt blieb, gestatten leider kein abschliessendes Urtheil über die Formelbeziehungen<sup>2)</sup> der zwei Orthooxyazoxybenzole III und IV. Immerhin darf wohl — natürlich mit aller Reserve — erwähnt werden, dass ich bei der Beschäftigung

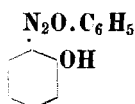
<sup>1)</sup> Dass auch dem aus Iso-Orthooxyazoxybenzol (Schmp. 108.5°) entstehenden Farbstoff diese Formel zukommt, ist zwar wahrscheinlich, aber nicht sicher.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 33, 1942 [1900].

mit diesen Körpern den Eindruck gewonnen habe, als seien ihre Molekeln nur räumlich verschieden und durch die Symbole



wiederzugeben. Aus der vorangehenden Mittheilung scheint hervorzugehen<sup>1)</sup>, dass das niedriger Schmelzende sich unter gewissen Umständen in das Andere umwandelt.

**Orthooxyazoxybenzol** (Schmp. 75.5—76°), 

Analyse und Eigenschaften sind schon bei früherer Gelegenheit mitgetheilt worden<sup>2)</sup>.)

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Aceton<sup>3)</sup>.

Nach Landsberger. T = 17.1°.

Sbst. in g	Aceton	Sbst. in 100 g Aceton	Erhöhung	Mol.-Gew.
0.274	8.1	3.38	0.28°	206
0.2735	6.9	3.96	0.355°	191.

Ber. M 214. Gef. M 198.5.

*Acetylorthooxyazoxybenzol*,  $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ ,

bildet sich, wenn man Orthooxyazoxybenzol (0.5 g) 5—6 Minuten mit 2 ccm siedendem Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat in Berührung lässt. Nachdem das überschüssige Anhydrid durch 12 stündige Digestion mit Wasser zerstört ist, hinterbleibt beim Filtriren das Acetylproduct als ein beim Auswaschen mit Eiswasser krystallinisch erstarrendes Oel (0.5 g). Es wurde mit Natronlauge gewaschen, ohne dass dieselbe indess unverändertes Ausgangsmaterial entfernt hätte.

Ans erkaltendem Ligroin bouquetartig gruppirte, strohgelbe, glasglänzende Prismen vom Schmp. 56—57°. In Aceton, Alkohol, Aether, Benzol leicht, in kochendem Ligroin ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich.

0.0776 g Subst.: 7.8 ccm N (15°, 721 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O_3$ . Ber. N 10.94. Gef. N 11.13.

<sup>1)</sup> Siehe Note 1 auf S. 1616.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1952 [1900].

<sup>3)</sup> Von Hrn. W. Landsberger vor mehreren Jahren freundlichst ausgeführt.

Die

*Reduction des Orthooxyazoxybenzols zu o-Aminophenol und Anilin*

erfolgt, wenn der Farbstoff (0.5 g) in 20 ccm Wasser und 0.5 ccm zehnpromcentiger Salmiaklösung suspendirt und unter zeitweiligem Zusatz von Zinkstaub einige Zeit gekocht wird. Die Reductionsproducte wurden mit Aether gesammelt und das Orthoaminophenol dem Extract durch Schütteln mit Natronlauge entzogen; durch Carbonisiren in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgezogen, hinterblieb es nach Entfernung des Lösungsmittels in fast reinem Zustande (Schmp. 171°); Gewicht 0.23 g. Einmal aus kochendem Benzol umkrystallisirt, analysenrein (Schmp. 173—173.5°); identificirt mit einem Sammlungspräparat.

0.1039 g Sbst.: 12.4 ccm N (20.5°, 725 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO. Ber. N 12.84. Gef. N 12.96.

Das nebenher entstandene Anilin wurde durch Dampfdestillation gereinigt und sowohl als solches wie als Benzanilid (Schmp. 162—163°) identificirt.

*Reduction des Orthooxyazoxybenzols zu Orthooxyazobenzol.*

2 g Orthooxyazoxybenzol gingen, mit 20 g concentrirter Schwefelsäure verrieben, rasch in Lösung; die anfangs dunkelrothe Farbe schlug bald — schon nach 10—15 Minuten — in missfarbiges Grünbraun um. Nach halbstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur liess man die Flüssigkeit langsam in einen mit Wasser gefüllten, mit einem Gassammler communicirenden Kolben tropfen; das ganze System war vollständig mit Wasser beschickt und daher fast luftfrei. Der anfänglich ausgefallene Niederschlag vermehrte sich im Verlauf mehrerer Tage beträchtlich unter beständiger Entwicklung eines Gases (etwa 50 ccm), welches einen glühenden Spahn sofort zum Erlöschen brachte, also freien Sauerstoff — wenn überhaupt — in nicht erheblicher Menge enthielt. Vermuthlich befindet sich in der Lösung zunächst ein Zwischenproduct<sup>1)</sup>, welches sich langsam unter Bildung von Orthooxyazobenzol zersetzt.

Der nach 4—5-tägigem Stehen sich anscheinend nicht mehr vermehrende Niederschlag wurde nach dieser Zeit abfiltrirt und der Dampfdestillation unterworfen. Die im Condensat suspendirten, orangerothen Krystalle (0.8 g) erwiesen sich durch den Schmelzpunkt von 82.5—83° und alle sonstigen Eigenschaften als reines o-Oxyazobenzol;

<sup>1)</sup> Ich hatte geglaubt, etwa  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5$ , welches allmählich  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \cdot \text{SO}_4H$

in o-Oxyazobenzol, Schwefelsäure und Sauerstoff zerfällt.

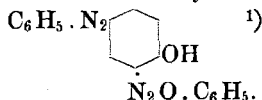
sie wurden überdies durch das charakteristische, rothbraune Kupfersalz (Schmp. 225—226°) identificirt. Aus dem wässrigen Filtrat (gegen 4 L) konnte noch reichlich 0.1 g derselben Substanz mittels Aether isolirt werden.

0.1010 g Subst.: 13.2 ccm N (24°, 733 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O$ . Ber. N 14.14. Gef. N 14.14.

Die Natur des im Dampfückstand verbleibenden, dunkelbraunen Pulvers (0.5 g), dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von Bleiacetat eine voluminöse, braune Fällung gab, blieb unaufgeklärt, da fast Alles durch einen Unfall verloren ging; ich vermuthete, dass darin symmetrisches (*o,p*)-Dioxyazobenzol,  $C_6H_4(OH)^{(2)} \cdot N_2 \cdot C_6H_4(OH)^{(4)}$ , vorlag.

*Einwirkung von Diazobenzol auf o-Oxyazoxybenzol,*




Die eisgekühlte, gelbe Lösung von 1.5 g *o*-Oxyazoxybenzol in 150 ccm Alkohol färbt sich auf Zusatz von wässrigem (aus 0.63 g Anilin bereitetem) Diazoniumacetat (Chlorid und Kaliumacetat) sofort roth; beim Stehen vertieft sich die Farbe zusehends. Man kann auch in alkalischer Lösung kuppeln, das Reactionsproduct fällt dann aber dunkler gefärbt und etwas harzig aus. Der nach 12-stündigem Verweilen der Flüssigkeit im Eisschrank mittels Wasser ausgefällte Farbstoff wurde durch fractionirten Zusatz von Schwefelsäure zu seiner Lösung in Natronlauge gereinigt. Die erste Fraction — von etwas dunklerer Farbe wie die folgenden — schmolz bei 140—141°; die zweite, dritte, vierte bei 141—142°. Nachdem I durch nochmaliges Auflösen in Lauge und fractionirtes Ausfällen mit Säure ebenfalls auf den Schmp. 141—142° gebracht war, wurden sämtliche Partien von diesem Schmelzpunkt vereinigt und bis zur Constanz der Eigenschaften aus siedendem Benzol und zum Schluss noch aus siedendem Ligroin umkrystallisirt.

Asymmetrisches Phenylazo-*o*-Oxyazoxybenzol scheidet sich aus erkaltendem Benzol in hell orangegelben, glänzenden, aus erkaltendem Ligroin in goldgelben Nadeln ab. Schmp. 145—145.5° (corr.). In Alkohol und Ligroin bei Kochhitze leicht, bei Zimmertemperatur schwer, in siedendem Benzol sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich. Verdünnte Aetzlauge nimmt den Farbstoff rasch mit bordeauxrother Farbe auf und setzt ihn auf Säurezusatz in hellgelben Flocken wieder ab.

<sup>1)</sup> Dass die Phenylazogruppe in *p*-Stellung zum Hydroxyl tritt, ist zwar sehr wahrscheinlich, aber nicht bewiesen worden.

0.1930 g Sbst.: 0.4782 g CO<sub>2</sub>, 0.0813 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.92, H 4.40.  
 Gef. » 67.55, » 4.68.

**Iso-Orthooxyazoxybenzol** (Schmp. 108—108.5°),  $\text{N}_2\text{OC}_6\text{H}_5$   
 (?)

Eigenschaften und Analyse vgl. diese Berichte **33**, 1953.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Aceton.  
 Nach Landsberger. T = 17.1°.

Subst. in g	Aceton	Subst. in 100 g Aceton	Erhöhung	Mol.-Gew.
0.3164	9.65	3.27	0.275°	200.1
0.4557	12.03	3.78	0.325°	201.8

Ber. M 214. Gef. M 200.9.

#### *Acetyl-Isoorthoxyazoxybenzol*

wurde nach Art des oben beschriebenen Isomeren dargestellt; ein sehr beträchtlicher Theil des Ausgangsmaterials entzog sich der Reaction und konnte durch Auslaugen mit Alkalien zurückgewonnen werden. Das Acetylderivat wurde nur als zähflüssiges, halbfestes Oel erhalten, dessen Reinigung aus Materialmangel unterbleiben musste. Es scheint mir zweifellos, dass dasselbe von dem so leicht krystallisirenden, oben beschriebenen Acetylorthoxyazoxybenzol (Schmp. 56—57°) verschieden ist. Die

#### *Reduction des Isoorthoxyazoxybenzols zu o-Aminophenol und Anilin*

wurde unter Verwendung von 0.3 g mit 1.5 g Zinkstaub, 15 ccm Wasser und 0.5 ccm 10-procentiger Salmiaklösung bewerkstelligt. Auch in diesem Fall liess sich das o-Aminophenol (0.11 g) in analysenreinem Zustand isoliren und durch Schmelzpunkt (173—173.5°) und Farbreactionen scharf identificiren. Ausserdem war Anilin (0.07—0.08 g) und ein wenig, bei der Dampfdestillation zurückbleibendes Harz entstanden.

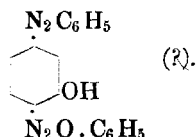
#### *Reduction des Isoorthoxyazoxybenzols zu Orthooxyazobenzol.*

0.3 g wurden durch Verreiben mit 7 g concentrirter Schwefelsäure in Lösung gebracht; die dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit bleibt hier auffallend viel länger bestehen als beim Isomeren (s. oben) und schlägt erst etwa innerhalb einer Stunde in Grünbraun um. Giesst man nach dieser Zeit in (50 ccm) Eiswasser, so fällt ein schwarzes Pulver aus, welches, nach 15-stündigem Stehen abfiltrirt, 0.2 g wiegt; Gasentwicklung ist in diesem Fall in keiner Phase der Reaction bemerkbar. Durch Dampfdestillation lassen sich dem Nieder-

schlag etwa 0.02 g orangegefärbter Krystalle abgewinnen, welche sich durch den constanten Schmelzpunkt von  $82.5-83^{\circ}$  und durch das in tabaksbraunen Nadeln krystallisirende, in kaltem Alkohol äusserst schwer lösliche Kupfersalz (Schmp.  $225-226^{\circ}$ ) als reines *o*-Oxyazobenzol zu erkennen geben. Die relative Menge desselben ist erheblich geringer als bei der Reduction des isomeren *o*-Oxyazoxybenzols.

Das im Dampfdruckstand befindliche, braunschwarze Pulver — der grössere Theil der Reactionsproducte — reichte zur Untersuchung nicht aus.

*Einwirkung von Diazobenzol auf Isoorthoxyazoxybenzol,*



Als zur Lösung von 0.22 g Isoorthoxyazoxybenzol in 70ccm Alkohol unter Eiskühlung 0.1 g Diazoniumacetat<sup>1)</sup> (1 Mol.), das ein Volumen von 3 ccm einnahm, hinzugefügt wurde, war zunächst keine Einwirkung bemerkbar; erst nach 5 Minuten nahm die Lösung einen hell bräunlichen, rothstichigen Farbenton an, dessen Intensität sich nach ungefähr 12 Stunden nicht mehr steigerte. Nach Ablauf dieser Zeit wurden 20 ccm Wasser hinzugefügt, das am Boden befindliche Kochsalz löste sich auf, während ein orange gefärbtes Krystallpulver vom (unscharfen) Schmp.  $124^{\circ}$  ausfiel; durch viermalige Wiederholung des Wasserzusatzes liessen sich insgesamt 0.04 g dieses Körpers abscheiden. Die letzte Mutterlauge lieferte bei abermaliger Verdünnung einen gegen  $100^{\circ}$  schmelzenden Niederschlag, zur Hauptsache wohl aus unverändertem Ausgangsmaterial bestehend.

Die bei  $124^{\circ}$  schmelzenden Antheile wurden 2 Mal aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt; der nun scharfe und constante Schmelzpunkt von  $124-124.5^{\circ}$  änderte sich auch bei weiterem Umkrystallisiren des Farbstoffs aus Ligroïn nicht mehr.

Aus letzterem Lösungsmittel scheidet er sich bei langsamem Eindunsten in bouquetartig gruppirten, atlasglänzenden, flachen Nadeln von orange gelber Farbe ab; die aus erkaltendem Alkohol anschliessenden Krystalle sind bräunlich orange. Alkohol löst in der Hitze schwer, in der Kälte sehr schwer (viel weniger als den isomeren Farbstoff, s. oben), Ligroïn kochend ziemlich schwer, kalt recht schwer. Natronlauge nimmt die Substanz hell orangeroth und auf-

<sup>1)</sup> Chlorid + HCl + Kaliumacetat.



fallend langsam auf, viel langsamer als das Isomere. Die zur Analyse verfügbare Menge war winzig.

0.0273 g Sbst.: 4.45 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{18}H_{14}N_4O_2$ . Ber. N 17.61. Gef. N 17.87.

### Anhang.

#### *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Paraoxyazobenzol.*

Nach Kekulé-Hidegh (diese Berichte 3, 235)

bezw. Wallach-Kiepenheuer (diese Berichte 14, 2618).

Beide wurden im Verhältniss von 22 g zu 20 g gemischt, fünf Stunden auf kochendem Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten unter Eiskühlung mit wässrigem Ammoniak versetzt und mit diesem in einer Schale verrieben, so lange noch etwas in Lösung ging; das Extract, das wohl etwas unveränderten Farbstoff enthielt, wurde nicht untersucht. Beim Auskochen des Alkaliunlöslichen mit einem Gemisch von Alkohol und Aceton hinterblieb ein geringer Rückstand R, während die Lösung beim Erkalten reichliche Mengen goldgelber Nadelchen absetzte, welche sich durch Krystallisation aus Benzol-Petroläther (wobei  $R_1$  unlöslich hinterblieb), zum Schluss aus Alkohol-Aceton leicht reinigen liessen und sich als das von Kekulé und Hidegh entdeckte, sogenannte »Paraoxyazoxybenzol« erwiesen. Orange gelbe, verfilzte, bei 147—148°<sup>1)</sup> schmelzende Nadeln; sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in kochendem Aceton und sehr schwer in Alkohol selbst bei Siedetemperatur löslich. In der Vermuthung, es sei ein Keton (etwa von der Formel  $O: \langle \quad \rangle : \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot NH \cdot C_6H_5$ ), erwärmte ich seine

essigsäure Lösung kurze Zeit mit *p*-Nitrophenylhydrazin, ohne indess beim Erkalten etwas Anderes als unverändertes Ausgangsmaterial erhalten zu können.

Während das wirkliche Paraoxyazoxybenzol (Schmp. 156.5°) unschwer in Natronlauge löslich ist und von Permanganat schon in der Kälte rasch zu Isodiazobenzolkalium oxydirt wird, wird das Kekulé'sche Isomere von Aetzlauge nicht aufgenommen und von Kaliumpermanganat nicht merklich angegriffen, auch nicht in Pyridinlösung. Isodiazotat liess sich nicht einmal in Spuren nachweisen.

Die verschiedenen Mutterlangen der bei 147—148° schmelzenden Nadeln wurden zur Trockne gebracht und lieferten, in wenig erwärmtem Benzol aufgenommen und mit Petroläther wieder abgeschieden, weitere Mengen des nämlichen Körpers. Der Verdunstungsrückstand der letzten Filtrate war ein mit glänzenden Krystallen übersäetes Harz; Erstere wurden mit kaltem Petroläther, worin sie

<sup>1)</sup> Wallach-Kiepenheuer geben 145° an (diese Berichte 14, 2618).

sich ganz leicht lösen, ausgezogen und durch Dampfdestillation gereinigt. Man erhielt auf diese Weise orangerothe, atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 88.5—89°, spielend in Petroläther, leicht in kochendem, ziemlich schwierig in kaltem Alkohol löslich und durch diese Eigenschaften als Parachlorazobenzol charakterisirt. Rein abgeschieden 4 g.

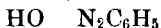
0.1727 g Sbst.: 0.1152 g AgCl.


$C_{12}H_9ClN_2$ . Ber. Cl 16.4. Gef. Cl 16.5.

Während das dem Azokörper beigemengte Harz bei der Behandlung mit Benzol-Petroläther noch weitere Mengen des Kekulé'schen »Paraoxyazoxybenzols« ergibt, von welchem insgesamt 5.7 g isolirt wurden, lassen sich die verhältnissmässig schwer in Benzol und Alkohol-Aceton löslichen, als R und R<sub>1</sub> bezeichneten Rückstände durch erschöpfendes Auskochen mit diesen Solventien und durch Umkrystallisiren des Extractrückstandes aus siedendem Aceton in stark flimmernde, fast farblose, bei 242° schmelzende (anscheinend phosphorhaltige) Blättchen verwandeln, welche nicht untersucht wurden. Ausbeute an reinem Product nahezu 1 g.

Versuche, durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Orthooxyazobenzol zu einem Stellungsisomeren des Kekulé'schen sogenannten »Paraoxyazoxybenzols« zu gelangen (das sehr wohl mit einem der aus Nitrosobenzol erhaltenen Orthooxyazoxybenzole hätte identisch sein können), hatten nicht den gewünschten Erfolg. Die complicirt verlaufende Reaction führt zur Bildung von Aminophenolen (Orthoaminophenol wurde rein isolirt), Anilin, Parachloranilin, Orthochloranilin (?), einem Gemisch verschiedener chlorirter Azobenzole etc.

Versuche zur Aufklärung der Natur des Kekulé'schen »Paraoxyazoxybenzols«, in dem vielleicht ein cyclischer (chinolartiger) Keton-



alkohol, , vorliegt, sind bisher nicht unternommen

worden, sollen aber gelegentlich einmal ausgeführt werden.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnicums.