

Beim Erwärmen von 1 g des Senföls mit 2 g Anilin und 2 ccm Alkohol auf dem Wasserbade fand nach einiger Zeit klare Lösung, dann Abscheidung eines gelblichen, körnigen Niederschlages statt. Dieses in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Product konnte nur durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigt werden und zeigte dann den Schmp. 164° und die Zusammensetzung eines Diphenylen-bisphenylthioharnstoffs, $C_{12}H_8(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$.

0.1704 g Sbst.: 18.0 ccm N (über Wasser gemessen; 21°, 760 mm). —
0.1739 g Sbst.: 0.1798 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{22}N_4S_2$. Ber. N 12.36, S 14.12.
Gef. » 11.97, » 14.20.

Berlin, im November 1903.

690. P. Jacobson und F. Hönigsberger: Ueber das Metaoxyazobenzol und die Constitution der Paraoxyazokörper.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Verbindungen, welche Hydroxylgruppen in *meta*-Stellung zur Azogruppe enthalten, sind mehrfach bekannt geworden. So erhielten Meldola und Burls¹⁾ durch Kuppelung von diazotirtem *m*-Aminophenol mit α -Naphtylamin ein *m*-Phenol-azo- α -naphtylamin (Formel I); in den von Witt gewonnenen Benzolazoderivaten des Brenzcatechins²⁾ (Formel II) und des Hydrochinons³⁾ (Formel III) finden wir je eine der beiden Hydroxylgruppen zur Azogruppe metaständig; kürzlich haben ferner Elbs und Kirsch⁴⁾ das *m*-Azophenol (Formel IV) beschrieben, welches beiderseits zur Azogruppe je eine metaständige Hydroxylgruppe besitzt; und seit längerer Zeit schon kennt man jenes Phenoldisazobenzol (Formel V), welches Baeyer und Kochendörfer⁵⁾, vom Phloroglucin ausgehend, erhielten, und welches seiner Entstehung zufolge

¹⁾ Diese Berichte 27, Ref. 595 [1894].

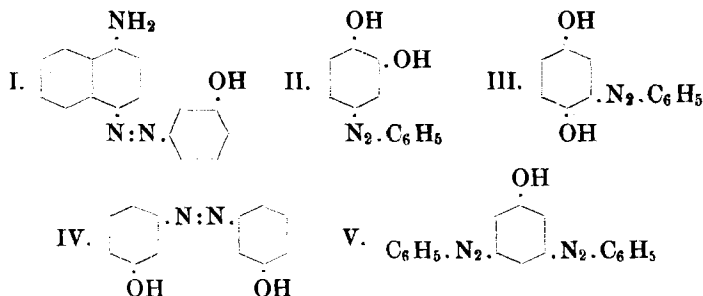
²⁾ O. N. Witt und Fr. Mayer, diese Berichte 26, 1072 [1893].

³⁾ O. N. Witt und Johnson, ebenda 1908.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 265 [1903].

⁵⁾ Diese Berichte 22, 2193 [1889].

zwei Benzolazogruppen zu einer Hydroxylgruppe in *meta*-Stellung enthalten muss.



Unbekannt aber war bislang der denkbar einfachste Metaoxyazokörper — das *m*-Oxyazobenzol, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ — oder überhaupt ein Oxyazokörper, welcher die *meta*-Stellung einer Hydroxylgruppe und einer Azogruppe ohne Gegenwart weiterer Substituenten aufweist. Die Kenntniss gerade solcher Verbindungen aber erschien sehr wünschenswerth, damit ein Material vorliegt, an welchem vergleichende Versuche zwischen Ortho-, Meta- und Para-Oxyazokörpern angestellt werden können. Bekanntlich ist die Frage viel umstritten, ob die Verbindungen, welche man Ortho- und Para-Oxyazokörper nennt, wirklich eine dieser Benennung entsprechende Structur besitzen, oder ob sie als Chinonhydrazone anzusehen sind. Da nun Meta-Chinone nicht bekannt sind und ihre Existenzfähigkeit zum mindesten als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden muss¹⁾, wird man für ein *m*-Oxyazobenzol bezw. analoge Verbindungen die Möglichkeit einer chinoiden Structur kaum in Betracht zu ziehen haben. Je nachdem man nun an den Meta-Oxyazoverbindungen ein den Ortho- und Para-Isomeren analoges oder nichtanaloges Verhalten beobachtet, wird man ein besonders beweiskräftiges Argument entweder für die Azo-Structur oder für die Hydrazon-Structur der Letzteren gewinnen. Solche Erwägungen haben auch schon Meldola²⁾, sowie Farmer und Hantzsch³⁾ veranlasst, Versuche zur Darstellung des *m*-Oxyazobenzols bezw. anderer einfacher *m*-Oxyazokörper anzustellen, die aber nicht zum Ziele führten.

Die oben erwähnten, schon bekannten Meta-Oxyazoverbindungen bieten für die Beurtheilung dieser Constitutionsfrage kein geeignetes

¹⁾ Vergl. neuerdings auch Rich. Meyer und Spengler, diese Berichte 36, 2950 [1903].

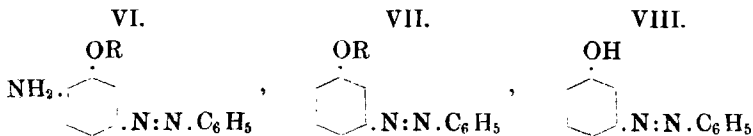
²⁾ Meldola und Burls, Proc. chem. Soc. 9, 126 [1893]; Meldola und Hanes, Proc. chem. Soc. 10, 140 [1894].

³⁾ Diese Berichte 32, 3096 [1899].

Material; denn I, II und III sind nicht nur Meta-Oxyazokörper, sondern zugleich Para-Amidoazokörper (I), Para-Oxyazokörper (II) bzw. Ortho-Oxyazokörper (III) und dementsprechend zur Annahme einer chinoiden Atomlagerung befähigt; IV und V wiederum erscheinen infolge ihrer symmetrischen Structur nicht streng vergleichbar mit den unsymmetrisch constituirten Verbindungen, für welche jenes Structurproblem besonders von Interesse ist.

Ebenso wenig wie Farmer und Hantzsch, ist es dem Einen von uns bei Versuchen, die er mit Hrn. Dr. A. Loeb vor mehreren Jahren anstellte, gelungen, *m*-Oxyazobenzol durch Condensation von Nitrosobenzol mit *m*-Aminophenol oder durch Diazotiren von *m*-Aminoazobenzol zu erhalten. Auch die Condensation von *m*-Phenetidin und Nitrosobenzol, welche den Aethyläther des *m*-Oxyazobenzols liefern sollte, nahm — im Gegensatz zu den Erfahrungen in der Ortho- und Para-Reihe — einen ungünstigen Verlauf; zwar wurde in schlechter Ausbeute ein destillirbares, rothes, krystallisirendes Product erhalten, welches vielleicht den gesuchten Aether enthält — aber jedenfalls mit Beimengungen behaftet, von denen er schwer zu trennen ist.

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen hat uns schliesslich ein recht einfaches Verfahren zum Ziele geführt. *o*-Anisidin und *o*-Phenetidin combiniren sich mit Diazobenzol unter geeigneten Bedingungen — ohne intermediäre Bildung einer Diazoaminoverbindung — zu den Aminoazokörpern der Formel VI (2-Amino-5-Benzolazo-Phenoläthern), deren Amidgruppe sich recht glatt beim Diazotiren in schwefelsaurer-alkoholischer Lösung gegen Wasserstoff austauschen lässt; so entstehen die Aether des *m*-Oxyazobenzols (Formel VII), welche sich leicht durch Aluminiumchlorid nach der bequemen Methode von Hartmann und Gattermann¹⁾ zum freien *m*-Oxyazobenzol (Formel VIII) verseifen lassen:



Durch dieses Verfahren wird das *m*-Oxyazobenzol ein ziemlich leicht zugänglicher Körper; wir konnten daher nunmehr seine Eigenschaften und Umsetzungen im Vergleich mit dem Ortho-Isomeren, das erst vor einigen Jahren von Bamberger²⁾ entdeckt ist, und dem längst bekannten Para-Isomeren einem eingehenderen Studium unterziehen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3531 [1892].

²⁾ Diese Berichte 33, 1940, 1950, 3188 [1900].

Die Versuche, welche wir in den Jahren 1901—1903 im Laboratorium des Hofmann-Hauses ausgeführt haben, beschreiben wir nunmehr in der Reihenfolge:

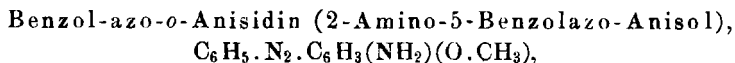
I. Benzolazoderivate der *o*-Aminophenoläther. — II. Alkyläther des *m*-Oxyazobenzols. — III. *m*-Oxyazobenzol selbst und Acylderivate desselben. — IV. Vergleich des *m*-Oxyazobenzols mit der *o*- und *p*-Verbindung. — V. Reductionsproducte des *m*-Oxyazobenzols. — VI. Disazokörper aus *m*-Oxyazobenzol und schliessen daran endlich

VII. die Folgerungen, welche sich betreffs der Constitution der Para-Oxyazokörper ergeben.

Die ursprüngliche Veranlassung, uns mit der Metaoxy-Reihe des Azobenzols zu beschäftigen, war der Wunsch, das Verhalten eines *m*-Alkoxybenzols bei der sauren Reduction kennen zu lernen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche sind bereits in der zweitvorhergehenden Abhandlung S. 4076 ff. mitgetheilt.

I. Benzolazoderivate der o-Aminophenoläther.

Die *o*-Aminophenol-Alkyläther combiniren sich leicht mit Diazokörpern unter den gewöhnlichen Kuppelungs-Bedingungen zu Aminoazokörpern. Wir verdanken den Hinweis auf diese in der Technik bekannte Thatsache Hrn. Dr. Prager und fanden es zweckmässig, in möglichst concentrirter Lösung unter Ausschluss grösserer Mengen von freier Säure zu arbeiten.



wird dementsprechend leicht nach dem folgenden Verfahren erhalten.

Man diazotirt 76 g Anilin bei Gegenwart von 184 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und möglichst wenig Wasser (ca. 100 ccm) mit 58 g Natriumnitrit unter äusserer Kühlung; innere Kühlung ist möglichst zu beschränken, damit die Lösung nicht zu verdünnt wird; immerhin darf man — falls nöthig — von Zeit zu Zeit auch durch Einwerfen von Eisstückchen die Temperatur herabsetzen. Die eiskalte Diazoniumlösung giebt man zu einer ebenfalls auf 5° bis 0° abgekühlten Lösung von 100 g *o*-Anisidin in 64 ccm concentrirter Salzsäure + 50 ccm Wasser, setzt dann zu dem sich sogleich tief violettroth färbenden Gemisch eine concentrirte wässrige Lösung von 58 g krystallisirtem Natriumacetat hinzu und lässt die jetzt keine freie Salzsäure enthaltende, noch klare Lösung im Eisschrank 24 Stunden stehen; von Zeit zu Zeit — anfangs alle zwei Stunden — fügt man zur Abstumpfung der durch die Reaction gebildeten Salzsäure unter gutem Rühren Natriumacetatlösung hinzu, deren Menge man derart bemisst, dass die violette Farbe der Lösung eben noch bestehen bleibt, die gelbe Farbe der Base aber noch

nicht hervortritt. Nach 24 Stunden findet man das dunkelviolett gefärbte, krystallinische Chlorhydrat des Aminoazokörpers — mit harzigen Partikelchen vermengt — ziemlich reichlich abgeschieden; man filtrirt ab und kann nun aus der Mutterlauge, indem man — wie oben — durch Natriumacetat die freie Säure abstumpft und dann wieder 24 Stunden im Eisschrank stehen lässt, eine neue Portion des Chlorhydrats gewinnen; derart kann man noch 2—3 Mal verfahren, schliesslich aber wird das ausfallende Product infolge reichlicher Phenolbildung (aus der Diazoniumlösung) zu stark verharzt.

Das Chlorhydrat presst man zunächst, ohne es auszuwaschen, in der Handpresse scharf zwischen Tuch ab, dann streicht man es auf Thon und schafft hier das anhaftende Harz möglichst durch Pressen mit dem Spatel fort. Um die Base daraus abzuschneiden, löst man es in der gerade nöthigen Menge heissen Alkohols, giebt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und darauf Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Man erhält jetzt braunroth gefärbte Krystall-Aggregate; in diesem Zustand — Schmp. 104—107°, Ausbeute 40 pCt. vom angewandten Anisidin — ist das Product zur Weiterverarbeitung auf Benzolazoanisol (vergl. S. 4099) genügend rein. Zur völligen Reinigung dient Krystallisation aus verdünntem Alkohol (unter Benutzung von Thierkohle), aus Ligroïn (das es ziemlich schwer löst, aber sehr rein auskrystallisiren lässt) oder am bequemsten aus Toluol.

Die Verbindung krystallisirt aus Toluol in rothbraunen schiefwinkligen Tafeln, schmilzt bei 110.5—111.5° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser. Mit Säuren bildet sie violettrothe Salze.

0.1839 g Sbst.: 30.2 ccm N¹) (15°, 739.5 mm).

C₁₃H₁₃ON₃. Ber. N 18.53. Gef. N 18.62.

Benzol-azo-*o*-Phenetidin (2-Amino-5-Benzolazo-Phenetol), C₆H₅.N₂.C₆H₃(NH₂)(O.C₂H₅), wurde in analoger Weise unter Anwendung von *o*-Phenetidin erhalten.

Die Reaction verläuft hier rascher als beim Anisidin-Derivat; auch darf das Reaktionsgemisch bei etwas höherer als Eisschrank-Temperatur stehen bleiben. Das Chlorhydrat des Aminoazokörpers fällt weniger harzig aus; man wäscht es nach dem Absaugen mit wenig salzsäurehaltigem Wasser, löst es dann in der gerade genügenden Menge 95-procentigen Alkohols und versetzt tropfenweise mit Ammoniak, bis die orangerothe Färbung der freien Base hervortritt. Beim Erkalten scheidet sich diese als dunkel gefärbter, etwas harziger Krystallbrei ab. Durch Krystallisation aus Ligroïn — 1 Th. Base erfordert ca. 100 Th. Ligroïn — unter Anwendung von etwas Thierkohle reinigt man sie. Ausbeute ca. 10 g ungereinigte Base aus 50 g *o*-Phenetidin.

Die Verbindung krystallisirt aus Ligroïn in orangegelben Nadeln, aus Toluol in schiefwinkligen Platten derselben Farbe und schmilzt bei 109—110.5°.

1) Ueber Wasser gemessen, wie bei allen übrigen Stickstoffbestimmungen dieser Untersuchung.

0.1387 g Sbst.: 0.3546 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.2070 g Sbst.: 30.9 ccm N (14.5°, 766 mm). — 0.1685 g Sbst.: 25.1 ccm N (15°, 763.5 mm).

C₁₄H₁₅ON₃. Ber. C 69.65, H 6.27, N 17.47.

Gef. » 69.72, » 6.17, » 17.58, 17.45.

Um zu controlliren, dass die erhaltenen Verbindungen Aminoazokörper von der in Formel VI (S. 4095) ausgedrückten Stellung sind, haben wir constatirt, dass das Benzolazo-*o*-phenetid in bei der Spaltung in Anilin und 2.5-Diaminophenetol zerfällt. Dieser Versuch, der in Anbetracht der zahlreich vorhandenen Analogiefälle vielleicht unnöthig erscheinen mag, wurde zu der Zeit ausgeführt, als wir durch die Analysen-Resultate beim *m*-Aethoxyazobenzol (vergl. S. 4100) an der Natur unseres Ausgangsmaterials zweifelhaft geworden waren. Auch haben wir damals das nach obigem Verfahren gebildete Benzolazophenetidin durch eine fractionirte Krystallisation, bei welcher alle Fractionen sich als gleichartig erwiesen, auf seine Einheitlichkeit geprüft.

Spaltung von Benzolazo-*o*-phenetid in. Eine Lösung von 2.5 g Benzolazophenetidin in 12.5 ccm Alkohol wurde allmählich in 25 g heisse, salzsaure Zinnchlorür-Lösung (40 g kryst. Zinnchlorürlösung auf 100 ccm concentrirte Salzsäure) eingetragen, wobei sofort Entfärbung eintrat. Man entfernte den Alkohol grösstentheils durch Abdampfen und erhielt nun beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Zinndoppelsalzen, deren Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt wurde. Die entzinnte, durch Kochen im Kohlensäurestrom von Schwefelwasserstoff befreite Lösung wurde nun — zwecks Ueberführung der darin enthaltenen Basen in Benzoylderivate — mit 4 g Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge versetzt; bei gelindem Erwärmen und häufigem Umschütteln schieden sich dicke Klumpen der Benzoylverbindungen aus, welche man nach dem Abfiltriren zunächst mit sodabaltigem, dann mit reinem Wasser wusch, trocknete und nun mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol (auf 5 g rohes Benzoylirungsproduct ca. 50 ccm Alkohol) auskochte. Der hierbei ungelöst bleibende Antheil erwies sich als übereinstimmend mit dem beim Erkalten der alkoholischen Lösung ausfallenden Theil, wurde gemeinschaftlich mit Letzterem durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von heissem Wasser gereinigt und zeigte dann den Schmp. 213° und die übrigen Eigenschaften (Aussehen, Löslichkeit, Trägheit der Krystallisation aus unverdünnten Lösungsmitteln), wie das in der nachfolgenden Abhandlung beschriebene 2.5 - Bisbenzaminophenetol, (C₇H₅O.NH)₂C₆H₃.O C₂H₅.

0.1811 g Sbst.: 0.4864 g CO₂, 0.0917 g H₂O. — 0.2069 g Sbst.: 14.1 ccm N (17°, 765.5 mm).

C₂₂H₃₀O₃N₂. Ber. C 73.31, H 5.59, N 7.79.

Gef. » 73.25, » 5.33, » 7.92.

Der beim Erkalten der alkoholischen Lösung gelöst gebliebene Theil des Benzoylirungsproducts wurde mit Wasser ausgefällt, aus Benzol umkrystallisirt und erwies sich nun durch Schmp. (160—161°) und Analyse als Benzanilid.

II. Alkyläther des *m*-Oxyazobenzols.

Benzol-azo-*m*-Anisol (3-Methoxy-azobenzol), $C_6H_5.N_2.C_6H_4.O.CH_3$, wird sehr leicht aus Benzolazo-*o*-Anisidin durch Entamidung nach dem folgenden Verfahren erhalten.

Man lässt zu einer Lösung von 25 g rohem Benzolazoanisidin (vergl. S. 4097) in 2 L Alkohol 125 g concentrirte Schwefelsäure in dünnem Strahle zufließen, kühlt auf 15–20° ab und diazotirt nun mit dem 1½–2-fachen Gewicht (10–15 g) der theoretischen Menge Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst. Das Ende der Reaction lässt sich durch Tupfproben daran wahrnehmen, dass die im Filtrirpapier auslaufende Flüssigkeitsprobe nicht mehr die intensive violette Farbe des Benzolazoanisidinsalzes, sondern die viel weniger intensive gelbbraune Farbe des entsprechenden Diazoniumsalzes zeigt; doch scheint ein Ueberschuss von Nitrit nicht schädlich zu sein. Nunmehr kocht man das Gemisch zur Zersetzung der Diazoniumverbindung 2 Stunden unter Rückfluss, destillirt dann 1½ L Alkohol ab, verdünnt mit Wasser auf etwa das ursprüngliche Volumen und erhält das Verkochungsproduct in dunklen Oeltropfen, welche in Aether aufgenommen werden. Nach dem Verdampfen des Aethers reinigt man es zunächst durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf aus einem auf 125–150° erwärmten Bade, dann durch eine Vacuumdestillation, bei welcher man unter 15 mm Druck nach Absonderung eines Vorlaufs (175–190°) die Hauptmenge zwischen 190° und 195° auffängt. Diese stellt ein reines, allmählich zu einer vollkommen harten, hellrothen, krystallisirten Masse erstarrendes Product dar und wird in einer Ausbeute von 18 g gewonnen.

Benzol-azo-*m*-Anisol ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (auch Petroläther) überaus leicht löslich; aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol erhält man es in orangerrothen, seideglänzenden, dünnen, langgestreckten, vierseitigen Tafeln. Im Capillarröhrchen fanden wir den Schmelzpunkt bei 32.5–33.5°. An einer grösseren Substanzmenge wurde mit eingetauchtem Thermometer der Erstarrungspunkt zu 32.7–32.8° gefunden; die Temperatur blieb constant bis zu völligem Erhärten der Masse. Der Siedepunkt liegt unter 15 mm Druck bei 193–193.5° (corr.). Es löst sich in concentrirter Salzsäure; über sein Platindoppelsalz vergl. S. 4108.

0.1730 g Sbst.: 0.4674 g CO₂, 0.0861 g H₂O. — 0.1794 g Sbst.: 20.6 ccm N (16°, 777 mm). — 0.1749 g Sbst.: 20.0 ccm N (18.5°, 774 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. C 73.51, H 5.70, N 13.23.

Gef. » 73.68, » 5.57, » 13.64, 13.41.

Wenn man in analoger Weise, wie dies soeben für das Benzolazo-*o*-Anisidin beschrieben ist, das Benzolazo-*o*-Phenetidin entamidirt, so erhält man — ebenfalls in guter Ausbeute — das Benzol-azo-*m*-Phenetol (3-Aethoxy-azobenzol), $C_6H_5.N_2.C_6H_4.O.C_2H_5$. Diese Verbindung, deren Darstellung wir gleich am Anfang unserer Arbeit — vor den Versuchen am Benzolazoanisidin und Benzolazo-

anisol — in Angriff nahmen, hat uns ausserordentlich viel Zeit gekostet. Denn wir erhielten bei ihrer Analyse zwar gut stimmende Wasserstoffzahlen (desgleichen richtige Werthe bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol), aber stets um $1-1\frac{1}{2}$ pCt. zu niedrige Kohlenstoffzahlen und um ebensoviel zu hohe Stickstoffzahlen. Die Substanz wurde den verschiedenartigsten Reinigungsmethoden — Vacuumdestillation, Krystallisation, fractionirte Destillation mit überhitztem Wasserdampf — unterworfen und immer wieder analysirt; aber weder wurde durch jene Operationen eine wesentliche Veränderung ihrer Eigenschaften noch ein anderes Analysenergebniss erzielt. Auch als wir sie zur entsprechenden Hydrazoverbindung (Näheres vergl. S. 4113) reducirten und aus dieser durch Reoxydation wieder herstellten, erhielten wir dasselbe Resultat. So kamen wir zu der Ansicht, dass die Bildungsreaction hier entweder abnorm verläuft, oder dass das Product mit einer hartnäckig anhaftenden Beimengung¹⁾ verunreinigt ist, und wandten uns — da wir nur ein einwandfreies Ausgangsmaterial dieser Untersuchung und derjenigen über die Reduction eines *m*-Alkoxyazobenzols²⁾ zu Grunde legen wollten — zu den Versuchen in der Methyl-Reihe, die uns rasch über das Benzolazoanisidin zum Benzolazoanisol (s. o.) führten.

Als wir dann aber aus dem Benzolazoanisol das *m*-Oxyazobenzol (s. S. 4102) erhalten hatten und Letzteres nun in absolut-alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Aethyljodid äthylirten (1 g *m*-Oxyazobenzol, 0.15 g Natrium, 1.2 g C_2H_5J), erhielten wir zu unserem Erstaunen ein Präparat, welches genau mit dem Entamidirungsproduct des Benzolazophenetidins übereinstimmte und wieder bei der Stickstoffbestimmung zu hohe Zahlen ergab. Da nun bei dieser Gewinnungsmethode an eine Verunreinigung kaum zu denken war, so mussten wir jetzt auch unser früheres Präparat für den wahren Aethyläther des *m*-Oxyazobenzols halten und kamen auf die Vermuthung, dass die mangelhaften Analysenzahlen durch ein eigenthümliches Verhalten bei der Verbrennung bedingt sein möchten. Da solche Analysen-Schwierigkeiten weder beim Oxyazobenzol selbst, noch bei seinem Methyläther, sondern eben nur beim Aethyläther sich einstellten, so liegt es am nächsten anzunehmen, der Aethyläther spalte in einem gewissen Stadium seiner Zersetzung so plötzlich Aethylen ab, dass ein Theil des Aethylens unverbrannt die Verbrennungsröhre verlässt³⁾;

¹⁾ Da bei der Reaction relativ starke alkoholische Schwefelsäure zugegen ist, erschien die Bildung einer schwefelhaltigen Substanz nicht ganz ausgeschlossen, doch ergab die Prüfung Abwesenheit von Schwefel.

²⁾ Vergl. in diesem Hefte, S. 4076 ff.

³⁾ Vergl. auch die N-Zahl S. 4071, beim Benzolazo-*o*-phenetol, sowie die C- und N-Zahlen, S. 4113, beim Benzolhydrazo-*m*-phenetol.

in der That war bei den Analysen mehrfach plötzliches Einsetzen einer raschen Gasentwicklung beobachtet worden¹⁾. Und schliesslich erhielten wir denn auch bei äusserst vorsichtig geleiteter Verbrennung in einem möglichst langen Rohre einen richtigen Stickstoffwerth.

0.1657 g Sbst.: 18.1 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. N 12.41. Gef. N 12.49.

Mol.-Gew.-Bestimmung: Benzolmenge: 23.80 g; Substanzmenge: 0.3645 g; Gefrierpunktsdepression: 0.353⁰.

Mol. Gew. Ber. 226. Gef. 217.

Das Benzolazophenetol krystallisirt bei langsamem Verdunsten seiner Ligroinlösung in wohlausgebildeten, vierseitigen, schiefwinkligen, derben Tafeln, schmilzt bei 63.5—64⁰ und siedet unter 22 mm Druck bei ca. 200⁰.

Dass in jenem Entamidirungsproduct das Benzol-azo-*m*-phenetol vorliegt, wurde endlich noch durch einen Spaltungsversuch erhärtet, welcher die zu erwartenden Spaltungsproducte — Anilin und *m*-Phenetidin — lieferte. Für diesen Versuch wurde der Azokörper zunächst um entsprechenden Hydrazokörper reducirt (vergl. S. 4113) und Letzterer dann im Rohr mit Zinkstaub und alkoholischem Kali aufgespalten.

Versuch: Je 1 g Benzol-hydrazo-*m*-phenetol (S. 4113) — gelöst in 10 ccm eines Gemisches von 50 ccm Alkohol und 6 ccm 30-procentiger Natronlauge — wurden mit 4 g Zinkstaub 4 Stunden auf 160⁰ erhitzt. Den Rohrinhalt (das Oeffnen der eventl. Knallgas enthaltenden Röhren geschieht natürlich nicht durch Aufblasen in der Flamme, sondern durch Abknipsen der Capillare mit einer Zange) destillirte man im Wasserdampfstrom bis zum Aufhören der Chlorkalkreaction, verdampfte das Destillat mit Salzsäure zur Trockne und erhielt so die »Spaltungsbasen« als Chlorhydrate in einer Menge von 52 pCt. des Ausgangsmaterials²⁾. Aus einer grösseren Zahl solcher Versuche vereinigte man dieses Chlorhydrat-Gemenge, setzte die Basen daraus in Freiheit und destillirte sie, wobei drei Fractionen — I: 200—220⁰, II: 220—240⁰, III: 240—260⁰ — aufgefangen wurden; die darin enthaltenen Basen konnten nun durch Vereinigung mit Phenylsenföf in Form ihrer Phenylsulfoharnstoff-Derivate leicht identificirt werden.

¹⁾ Vertheilung auf lange Schicht in Mischung mit viel Kupferoxyd hilft nicht, da die Substanz destillirt und sich in grossen Tropfen an die kälteren Theile der Röhre ansetzt.

²⁾ Ein erheblicher Theil war also ungespalten geblieben bezw. anderweitig verändert; die Untersuchung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Antheils des Reactionsgemisches ergab keine bestimmten Resultate. — Auch bei der Spaltung von Hydrazobenzol unter obigen Bedingungen wurden nur 60—65 pCt. der theoretischen Anilinmenge erhalten.

Fraction I erwies sich als anilinreich; denn bei kurzem gelindem Erwärmen mit Phenylsenföl erstarrte die Masse rasch krystallinisch und lieferte nun nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Blättchen, die durch Schmelzpunkt (150°) und Analyse als Sulfo-carbanilid erkannt wurden.

Fraction III gab — in derselben Weise behandelt — weisse Blättchen vom Schmp. 136.5° und bestand demnach aus *m*-Phenetidin. Denn ein aus *m*-Phenetidin¹⁾ und Phenylsenföl zum Vergleich bereitetes Präparat des bisher noch nicht beschriebenen Phenyl-*m*-phenetylsulfoharnstoffs, $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$, zeigte sich im Aussehen und bei der Schmelzpunkts-Mischprobe als damit übereinstimmend; nur wurde der Schmelzpunkt des letzteren Präparats für sich etwas höher — bei 138.5° — gefunden.

0.1822 g Sbst. (aus der Spaltungsbasis): 16.8 ccm N (18°, 765 mm). —
0.2019 g Sbst. (Vergleichspräparat): 0.1703 g BaSO₄.

$C_{15}H_{16}ON_2S$. Ber. N 10.32, S 11.78.

Gef. » 10.66, » 11.58.

III. *m*-Oxy-azobenzol und Acylderivate desselben.

m-Oxy-azobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH$, wird aus seinen im vorigen Abschnitt beschriebenen Alkyläthern durch Verseifung mit Aluminiumchlorid bereitet; der Methyläther eignet sich hierfür besser als der Aethyläther. Nach mehreren vergleichenden Versuchen über die Reactionsbedingungen sind wir bei dem folgenden Verfahren geblieben.

Man mischt 1 Theil *m*-Methoxyazobenzol im Mörser innig mit 6—7 Theilen fein gepulvertem Aluminiumchlorid, bringt das Gemenge rasch, indem man Feuchtigkeit möglichst ausschliesst, in einen Kolben und erhitzt allmählich auf 90—95°, wobei man als Zeichen des Reactionsbeginns beobachtet, dass

¹⁾ Zur Darstellung von *m*-Phenetidin geht man jetzt zweckmässiger als vom *m*-Nitrophenoläthyläther (Wagner, Journ. für prakt. Chem. [2] 32, 71 [1885]) vom *m*-Acetaminophenol (Ikuta, Am. chem. Journ. 15, 41 [1893]) aus. Man kocht eine Lösung von 103 g *m*-Acetylaminophenol in 1030 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 15.7 g Natrium in 157 g Alkohol und 159 g Aethyljodid bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction (ca. 4 Stdn.), destillirt den Alkohol bis zum Beginn der Krystallabscheidung ab, verdünnt mit Wasser und befördert die Abscheidung des *m*-Phenacetins, $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_3$, noch durch Zusatz von Natronlauge. Das so gewonnene *m*-Phenacetin (120 g) verseift man durch ca. 8-stündiges Kochen mit einer Lösung von 150 g Kali in 700 g Wasser, worauf man das *m*-Phenetidin mit Wasserdampf abdestillirt, dann im Vacuum fractionirt. Es siedet unter 10 mm Druck bei 120—122° (Ausbeute 62 g).

bei 70° die Masse weich und zähflüssig wird. Man unterstützt durch tüchtiges Umrühren die Reaction, deren Vollendung sich schon nach etwa $\frac{1}{4}$ -ständigem Erhitzen durch Erhärten des Reaktionsgemisches kundgibt. Die grünlichschwarze, harte Schmelze wird nun pulverisirt und zur Zersetzung des Aluminiumchlorids in salzsäurehaltiges Wasser eingetragen; darauf schüttelt man mehrmals mit Aether aus und entzieht der rothbraunen, klaren, ätherischen Lösung durch 10–15-procentige Natronlauge das Oxyazobenzol, welches dann aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure in mattgelben, feinen Nadeln wieder abgeschieden wird. Von diesem Product, welches bei 110–111.5° schmilzt, erhält man 70 pCt. des angewendeten Methoxyazobenzols (= 75 pCt. der Theorie); es ist für die meisten Zwecke rein genug.

Zur völligen Reinigung ist directe Krystallisation, die auch recht verlustreich ist, nicht besonders geeignet. Zweckmässiger ist die Umwandlung des Rohproducts in das unten beschriebene Benzoylderivat, das nach einmaliger Krystallisation (aus Petroläther) ganz rein ausfällt und sich leicht wieder verseifen lässt, indem man es in Alkohol mit der theoretischen Menge Kali so lange kocht, bis durch Wasser keine Fällung mehr erfolgt. Das nunmehr aus der mit Wasser verdünnten Verseifungslösung wieder durch Kohlensäure ausgefällte Oxyazobenzol kann dann noch der Krystallisation aus Ligroïn unterworfen werden.

Das neue Oxyazobenzol krystallisirt aus Benzol in bernsteingelben, kurzen, prismatischen Stäbchen, aus Ligroïn in rosettenförmigen Drusen, aus heissem Wasser in canariengelben, feinen Nadeln. Aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt, erscheint es als hellgelber Niederschlag, dessen Farbe von derjenigen des analog gefällten *p*-Oxyazobenzols kaum zu unterscheiden ist. Es zeigt keinen ganz scharfen Schmelzpunkt; stetig und mässig rasch erhitzt, erweicht es bei 112°, schmilzt bei 114–116°, wird aber erst bei 116–117° völlig klar; nach dem Wiedererstarren schmilzt es bei 112–114°; als wir es in ein auf 100° vorgewärmtes Bad brachten, beobachteten wir Erweichen bei 111.5°, Schmelzen bei 112–114°, völliges Klarwerden erst bei 117–118°. Diese Beobachtungen wurden an einem über die Benzoylverbindung gereinigten (s. o.), dann 3 Mal aus Ligroïn krystallisirten Präparat gemacht. Das *m*-Oxyazobenzol löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, weniger in warmem Ligroïn und heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Ligroïn. Die Lösung in verdünnten Alkalien, sowie in concentrirter Salzsäure ist tief orangeroth gefärbt. Das Natriumsalz fällt in gelben Nadeln aus, wenn man zur Lösung in verdünnter Natronlauge concentrirte Lauge giebt oder in die Lösung Eisstückchen einwirft. Ebenso wie die isomere *o*- und *p*-Verbindung ist das *m*-Oxyazobenzol in reinem Zustand in Sodalösung nicht löslich (bezw. nicht merklich löslicher als in Wasser). Weiteres über das Verhalten zu Alkalien und Säuren vergl. im Abschnitt IV. Es färbt Wolle im

schwefelsauren Bade gelb; die Färbung wird durch Natronlauge abgezogen¹⁾).

0.1715 g Sbst.: 0.4567 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 21.6 ccm N (18.5°, 752.5 mm).

C₁₂H₁₀ON₂. Ber. C 72.65, H 5.08, N 14.17.

Gef. » 72.63, » 4.98, » 14.61.

Bemerkt sei hier noch, dass das *m*-Oxyazobenzol unter den von Hewitt und Pope²⁾ angegebenen Bedingungen — Zersetzung des Chlorhydrats mit Wasser oder Zusatz von Wasser zur Lösung in concentrirter Schwefelsäure — kein Hydrat bildet.

Für unsere Verbindung ergibt sich die Constitution als *m*-Oxyazobenzol schon mit genügender Sicherheit aus ihrer Bildungsweise; denn dass durch die Verseifung mit Aluminiumchlorid keine Stellungsverschiebung stattgefunden hat, zeigt die Verschiedenheit des Verseifungsproducts vom *o*- und *p*-Oxyazobenzol. Es sei aber ferner noch darauf hingewiesen, dass aus dem Aethyläther durch Spaltung Anilin und *m*-Phenetidin (S. 4101—4102) und aus dem bei der Combination mit Bromdiazobenzol entstehenden Disazoderivat durch Spaltung 3.4-Diaminophenol (S. 4117) entsteht.

Durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind die beiden folgenden Acylderivate.

Acetylderivat (*m*-Acetoxy-azobenzol), C₆H₅.N₂.C₆H₄.O.CO.CH₃ — durch Kochen von 1 Theil *m*-Oxyazobenzol mit 5 bis 6 Theilen Essigsäureanhydrid bereitet — krystallisirt aus Petroläther in orangefarbigen, glasglänzenden, wohlausgebildeten, schiefwinkligen Platten und schmilzt bei 67.5°.

0.1692 g Sbst.: 17.6 ccm N (18.5°, 763.5 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. N 11.66. Gef. N 12.01.

Benzoylderivat (*m*-Benzoyloxy-azobenzol), C₆H₅.N₂.C₆H₄.O.CO.C₆H₅. Für die Darstellung dieser bei der Reinigung des Oxyazobenzols benutzten Verbindung (vergl. S. 4103) löst man 12 g rohes Oxyazobenzol in überschüssiger Natronlauge und schüttelt in der Kälte mit 12—15 g Benzoylchlorid; die anfangs ölig erscheinende Benzoylverbindung wird beim Reiben mit dem Glasstab fest. Man krystallisirt sie aus Petroläther, welcher sie in der Wärme reichlich löst, um und erhält schief abgeschnittene, längliche, glänzende Platten von der Farbe des Azobenzols. Schmp. 91.5—92°.

¹⁾ Weitere Versuche über die Färbeseigenschaften des *m*-Oxyazobenzols im Vergleich mit dem *o*- und *p*-Oxyazobenzol beabsichtigt Hr. Dr. B. Prager anzustellen.

²⁾ Diese Berichte 30, 1624 [1897]. — Vergl. auch Farmer und Hantzsch, diese Berichte 32, 3096 [1899].

0.1733 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{19}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 9.30. Gef. N 9.57.

IV. Vergleich des *m*-Oxy-azobenzols mit der *o*- und *p*-Verbindung.

A) Salzbildung mit Basen. Die nachfolgenden Versuche zeigen, dass das *m*- und *p*-Oxyazobenzol sich einander in der Neigung zur Salzbildung mit Basen völlig gleichen, die Ortho-Verbindung¹⁾ hierin aber erheblich übertreffen.

1. **Kaustisches Alkali.** Um zu erfahren, welche Menge wässriges Alkali zur Lösung der drei isomeren Oxyazobenzole in Form ihrer Salze erforderlich ist, brachten wir die Verbindungen durch Lösen in Alkohol und tropfenweises Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser zunächst in fein vertheilte Form, saugten sie dann ab, suspendirten sie wieder in Wasser und fügten unter gutem Umschütteln tropfenweise $\frac{2}{10}$ -Natronlauge hinzu. Es zeigte sich nun, dass bei der *m*- und *p*-Verbindung nur wenig mehr als die theoretische Menge Natronlauge (ca. 12 ccm statt 10.1 ccm auf 0.2 g) zur vollkommenen Lösung erforderlich war, während die *o*-Verbindung auch nach Zusatz des 3—4-Fachen noch theilweise ungelöst blieb²⁾.

2. **Ammoniak in nicht ionisirendem Lösungsmittel (Toluol).** Die Untersuchung auf das Ammoniakbindungsvermögen in nicht ionisirenden Lösungsmitteln ist nach Hantzsch und Dollfus³⁾ für die Beurtheilung der Frage, ob die Salzbildung einer Substanz von einer Atomverschiebung begleitet ist oder nicht (»Pseudosäure« oder »echte Säure«), besonders wichtig. Wir haben daher auf die drei Oxyazobenzole das einfache und sinnreiche Verfahren der genannten Autoren angewandt, welches einen quantitativen Vergleich des Ammoniakbindungsvermögens⁴⁾ gestattet, und gefunden, dass die *m*- und *p*-Verbindung⁵⁾ in Toluol beträchtliche und fast gleiche Mengen, die *o*-Verbindung dagegen garkein Ammoniak bindet.

¹⁾ Das *o*-Oxyazobenzol wurde nach den Angaben von Bamberger (diese Berichte 33, 3190 [1900]) aus seinem Methyläther dargestellt und über das Kupfersalz gereinigt. Bei der Darstellung des Methyläthers (aus *o*-Anisidin und Nitrosobenzol) empfiehlt es sich, das Rohproduct mit überhitztem Wasserdampf (statt mit gewöhnlichem) zu destilliren.

²⁾ Vergl. auch Farmer und Hantzsch, diese Berichte 32, 3100 [1899].

³⁾ Diese Berichte 35, 226 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 238 [1902]. — Zur Berechnung vergl. ebenda S. 2724.

⁵⁾ Für die *p*-Verbindung liegen schon Messungen von Hantzsch und Dollfus selbst vor.

Für die Bestimmungen wurde der von Hantzsch und Dollfus angegebene Apparat verwendet. Betreffs der Ausführung ist noch zu bemerken, dass das Abmessen der Toluol-Ammoniak-Lösung mit offenen Messpipetten geschah, und dass als Indicator Methylorange diente. Sämmtliche Versuche wurden mit je 50 ccm einer Toluol-Lösung angestellt, welche in 50 ccm ca. 0.022—0.023 g Ammoniak enthält. Vor jedem Substanz-Versuch wurde auf's neue die Ammoniak-Vertheilung zwischen Toluol und Luft ermittelt.

Die Versuche sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Die ersten sechs Versuche bilden eine hintereinander und zwar bei einer Temperatur von 16° ausgeführte Versuchsreihe, welche angestellt war, bevor die Reinigungsmethode des *m*-Oxyazobenzols über die Benzoylverbindung (vergl. S. 4103) ermittelt war. Später wurden zur Controlle noch der 7. und 8. Versuch mit Präparaten der *m*- und *p*-Verbindung ausgeführt, welche über die betreffenden Benzoylderivate gereinigt waren; Temperatur bei letzteren beiden Versuchen 19°.

Angewendetes Oxy- azobenzol	Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure für		Angewendete Sub- stanz- menge g	Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure für		Gefundener Betrag der Salz- bildung pCt.
	Luft- Ammoniak	Toluol- Ammoniak		Luft- Ammoniak	Toluol- Ammoniak	
	ohne Substanz			mit Substanz		
Ortho-	8.5	4.2	0.1630	8.3	4.3	2.4
Ortho-	9.2	4.6	0.1625	9.1	4.5	0.0
Meta-	8.2	4.0	0.1615	6.3	6.0	35.6
Meta-	7.9	4.0	0.1620	6.0	5.9	35.5
Para-	8.6	4.3	0.1620	6.6	6.2	35.4
Para-	7.7	3.9	0.1630	5.8	5.7	34.0
Meta-	8.9	3.8	0.1604	7.1	5.5	30.9
Para-	9.0	4.2	0.1601	7.2	5.8	29.7

B) Salzbildung mit Säuren. Dass die Oxyazokörper die Fähigkeit haben, in Benzollösung mit Chlorwasserstoff zu Chlorhydraten zusammenzutreten, ist mehrfach von den Schülern des Einen von uns in ihren Dissertationen gezeigt worden; Hewitt und Pope¹⁾ haben später unabhängig diese Beobachtung gemacht und dann unter Mitbenutzung des in jenen Dissertationen enthaltenen Materials eingehend darüber berichtet. Beim Vergleich der drei isomeren Oxyazobenzole erhielten wir folgende Resultate:

Orthooxyazobenzol: Beim Einleiten von HCl in die Benzollösung bis zur Sättigung scheidet sich zunächst eine harzige Masse aus, die durch Reiben mit dem Glasstab an Menge zunimmt und krystallinisch fest wird. Filtrirt man sie ab und trocknet zwischen Fliesspapier, so beobachtet man Aushauchen

¹⁾ Diese Berichte 30, 1624 [1897].

von Chlorwasserstoff und Hand in Hand damit ein Hellerwerden der Substanz. Als nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Liegen an der Luft eine Chlorbestimmung gemacht wurde, fand man nur noch 1.98 pCt. Cl. Das gebildete Chlorhydrat ist also nicht luftbeständig. Dieser Befund entspricht vollkommen den Beobachtungen, welche Piepenbrink¹⁾ bei dem *p*-Toluol-azo-*p*-kresol — einem Homologen des *o*-Oxyazobenzols — gemacht hat.

Meta-Oxyazobenzol liefert unter den gleichen Bedingungen einen rothbraunen Niederschlag, welcher beim Abpressen zunächst etwas harzig, dann wieder pulverig wird. Hier liegt ein luftbeständiges Chlorhydrat vor; denn nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Trocknen im Vacuum wurde der folgende Chlorgehalt gefunden:

0.3017 g Subst.: 0.1902 g AgCl. — 0.3404 g Subst.: 0.2046 g AgCl.

$C_{12}H_{10}ON_2.HCl$. Ber. Cl 15.12. Gef. Cl 15.58, 14.87.

Dass das Para-Oxyazobenzol ein luftbeständiges Chlorhydrat von der gleichen Zusammensetzung bildet, ist schon durch W. Fischer, sowie Hewitt und Pope²⁾ bekannt.

Also wiederum finden wir gleichartiges Salzbildungsvermögen zwischen *m*- und *p*-Verbindung, während im Gegensatz dazu die *o*-Verbindung Chlorwasserstoff mit viel geringerer Festigkeit bindet.

Hewitt und Pope²⁾ haben festgestellt, dass das *p*-Oxyazobenzol auch mit wässriger, concentrirter Salzsäure sein Chlorhydrat bildet. Auch das *o*- und *m*-Oxyazobenzol zeigen in Berührung mit starker Salzsäure die gleiche Fähigkeit zur Salzbildung; denn beide Verbindungen lösen sich reichlich in concentrirter Salzsäure auf und sind in dieser Lösung als Chlorhydrate vorhanden, da durch Platindchlorid Platindoppelchloride von normaler Zusammensetzung (s. unten) gefällt werden. Ein Unterschied besteht hier nur in der Löslichkeit zwischen *o*- und *m*-Chlorhydrat einerseits, *p*-Chlorhydrat andererseits, indem Letzteres in concentrirter Salzsäure nicht löslich ist. Daher wird *p*-Oxyazobenzol beim Schütteln mit concentrirter Salzsäure in sein Chlorhydrat verwandelt, ohne gelöst zu werden, und kann aus diesem Grunde auch nicht auf die gleiche Weise, wie die *o*- und *m*-Verbindung, in ein Platindoppelchlorid übergeführt werden.

Platindoppelchlorid des *o*-Oxyazobenzols. Eine Lösung von 0.5 g in 30 ccm concentrirter Salzsäure wird mit einer Lösung von 0.7 g Platinchlorwasserstoffsäure in 5 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit erfolgt Abscheidung des Doppelsalzes in granatrothen, kreuzweise verwachsenen, derben Platten.

0.2267 g Subst.: 0.2348 g AgCl. — 0.2123 g Subst.: 0.0512 g Pt.

$(C_{12}H_{10}ON_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Cl 26.40, Pt 24.17.

Gef. » 25.61, » 24.12.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 30, 1627 [1897]. ²⁾ Ebenda, 1625.

Das Platindoppelchlorid des *m*-Oxyazobenzols — in analoger Weise bereitet — krystallisirt in kurzen, schief abgeschnittenen, braunvioletten, glänzenden Täfelchen, welche sich sternförmig anordnen.

0.2055 g Sbst.: 0.2225 g AgCl. — 0.2570 g Sbst.: 0.0619 g Pt.

Gef. Cl 26.77, Pt 24.08. (Berechn. Zahlen s. S. 4107).

Dass die Alkyläther der *p*-Oxyazokörper sich in concentrirter Salzsäure lösen und in dieser Lösung mit Platinchlorid zu beständigen, normalen Doppelchloriden zusammentreten, ist schon durch W. Fischer, sowie Hewitt und Pope¹⁾ bekannt. Das gleiche Verhalten haben wir nun bei den Alkyläthern der *o*- und *m*-Reihe beobachtet.

Platindoppelchlorid des *o*-Aethoxyazobenzols. — *o*-Aethoxyazobenzol löst sich in concentrirter Salzsäure, namentlich in gelinder Wärme, leicht auf; diese Lösung scheidet auf Zusatz von 10-procentiger, wässriger Platinchlorwasserstoff-Lösung, die mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure vermischt war, ein aus unregelmässigen Krystallgebilden bestehendes Salz von der Farbe des Türkischroths ab, das zur Analyse im Vacuum getrocknet wurde.

0.2706 g Sbst.: 0.2759 g AgCl. — 0.3574 g Sbst.: 0.0810 g Pt.

(C₁₄H₁₄ON₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. Cl 24.68, Pt 22.50.

Gef. » 23.21, » 22.67.

Platindoppelsalz des *m*-Methoxyazobenzols. Das *m*-Methoxyazobenzol verhält sich ganz analog. Das Doppelsalz bildet prismatische Stäbe mit blauem Oberflächenschimmer, zeigt die Farbe des Kaliumferricyanids und wurde ebenfalls im Vacuum getrocknet.

0.1490 g Sbst.: 0.1339 g AgCl + 0.0495 g Ag. — 0.2806 g Sbst.: 0.0643 g Pt.

(C₁₃H₁₃ON₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. Cl 25.51, Pt 23.25.

Gef. » 24.78, » 22.92.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen interessirte uns auch (vergl. die Bemerkungen S. 4122—4123, Anm.) die Frage, welches Säurebindungsvermögen das Azobenzol unter den gleichen Bedingungen besitzt, die wir bei den obigen Oxyazokörpern und ihren Aethern anwendeten. Werigo²⁾ hat schon angegeben, dass Chlorwasserstoff in Schwefelkohlenstoff mit Azobenzol ein gelbes, krystallinisches Additionsproduct liefert, welches den Chlorwasserstoff sehr rasch wieder abgibt. Als wir, wie oben, in Benzol-Lösung arbeiteten, schied sich ein dunkel-orange gefärbtes Krystallmehl ab, das nach dem Abpressen die Säure so rasch abgab, dass nach $\frac{1}{4}$ -stündigem

¹⁾ Vergl. diese Berichte 30, 1629 [1897].

²⁾ Ann. d. Chem. 165, 207 [1873]; vergl. auch Vorländer, diese Berichte 36, 3537 Anm. [1903].

Liegen an der Luft fast kein Chlor mehr darin vorhanden war (die Analyse ergab nach dieser Zeit 0.58 pCt. Chlor). — Als wir dann zu den Versuchen mit wässriger Salzsäure übergingen, machten wir die Beobachtung, dass sich auch das Azobenzol — ebenso wie die Oxyazokörper und ihre Aether — in concentrirter Salzsäure reichlich löst¹⁾: ein Verhalten, welches in der Literatur auffälliger Weise bisher nirgends erwähnt zu sein scheint. Es gelingt leicht, 0.5 g fein vertheiltes Azobenzol durch Schütteln mit 30 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) in Lösung zu bringen; setzt man nun zu dieser orangeröthen Lösung 1 Mol.-Gew. Platinchlorid (auf 1 Mol.-Gew. Azobenzol) in salzsaure Lösung, so erfolgt nach kurzer Zeit Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages von der Farbe des Azobenzols. Die Analyse dieses Niederschlages ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung eines normalen Platindoppelchlorids sehr annähernd — aber nicht vollkommen (vielleicht wegen Beimengung von etwas freiem Azobenzol) — stimmen.

0.2620 g Sbst.: 0.2798 g AgCl. — 0.2452 g Sbst.: 0.0596 g Pt.

$(C_{12}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Cl 27.35, Pt 25.04.

Gef. » 26.31, » 24.31.

Das Azobenzol steht mithin in seinem Säurebindungsvermögen etwa dem *o*-Oxyazobenzol gleich, während die *m*- und *p*-Oxyazoverbindung ihm und der *o*-Oxyazoverbindung darin überlegen sind, dass sie nicht nur luftbeständige Doppelchloride, sondern auch luftbeständige Chlorhydrate bilden.

C) Kryoskopisches Verhalten. Hr. Prof. K. Auwers (Greifswald), dem man bekanntlich eingehende Studien über das kryoskopische Verhalten der Oxyazokörper verdankt²⁾, untersuchte auf unsere Bitte freundlichst nun auch das *m*-Oxyazobenzol in Naphtalinlösung und theilt uns die folgenden Zahlen mit:

Lösungsmittel g	Substanz g	g Sbst. in 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol.}}{100}$ Sbst. auf 1 g.-Mol. Lösungsmittel	beob. Erniedrigung	Gef. Mol.- Gew. (Theorie: 198)	Abwei- chung vom theoret. Mol.-Gew. in pCt.
11.3	0.1241	1.10	0.71	0.400	189	— 4.4
11.3	0.4267	3.78	2.44	1.281	203	+ 2.7
11.3	0.8335	7.88	4.77	2.400	212	+ 7.1

¹⁾ Wasser fällt es aus dieser Lösung unverändert aus.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 21, 355 [1896]. Diese Berichte 33, 1302 [1900].

Ueberträgt man diese Zahlen auf eine Curve, so findet man einen ganz ähnlichen Verlauf (schwaches Ansteigen) wie bei dem schon früher von Auwers und Orton¹⁾ untersuchten *p*-Oxyazobenzol. Für das *o*-Oxyazobenzol selbst liegen zwar keine Zahlen vor, wohl aber für mehrere Homologe desselben²⁾, welche sich sämtlich kryoskopisch normal verhalten (fast horizontaler Verlauf der Curve).

Wieder zeigt sich hierin Analogie der *m*- und *p*-Verbindung (kryoskopisch abnormes Verhalten), Abweichung der *o*-Verbindung (kryoskopisch normales Verhalten).

D) Verhalten gegen Reductionsmittel. Während in den Abschnitten A, B und C stets über analoges Verhalten der Meta- und Para-Oxyazoverbindung, mehr oder weniger abweichendes Verhalten der Ortho-Verbindung zu berichten war, so ist hier nun ein Gegensatz zwischen der Meta-Verbindung einerseits gegen die Ortho- und Para-Verbindung andererseits zu constatiren. Denn das *m*-Oxyazobenzol lässt sich leicht zur entsprechenden Hydrazoverbindung reduciren, während aus dem *o*- und *p*-Oxyazobenzol bei der Reduction immer nur die Spaltungsproducte — Anilin und *o*- bzw. *p*-Aminophenol — erhalten wurden, offenbar weil das intermediär vielleicht entstehende *o*- bzw. *p*-Oxyhydrazobenzol so wenig widerstandsfähig gegen Reductionsmittel ist, dass es sich in ihrer Gegenwart nicht (oder jedenfalls nur in geringem Betrage) unverändert halten kann.

Allerdings hat Griess³⁾ angegeben, dass man, wenn man *p*-Oxyazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium erwärmt, den nach Abdestilliren des Alkohols verbleibenden Rückstand mit Salzsäure ansieht, die salzsaure Lösung eindampft und endlich mit Ammoniak zersetzt, eine krystallisirbare, leicht veränderliche Base erhält, die er zwar nicht analysirt hat, aber für ein »Oxybenzidin« hält. Träfe diese Vermuthung zu, so hätte vor der Behandlung mit Salzsäure ein »Oxyhydrazobenzol« zugegen sein müssen. Wir müssen aber annehmen, dass jene von Griess nur nebenher erwähnte Verbindung nichts anderes als *p*-Aminophenol war; denn wir konnten ausser Anilin und *p*-Aminophenol bei der Einwirkung von Schwefelammonium keine Umwandlungsproducte auffinden.

Versuch: Man kochte 5 g *p*-Oxyazobenzol mit 20–25 Th. alkoholischem Ammoniumsulfhydrat (alkoholisches Ammoniak, mit Schwefelwasserstoff gesättigt) 2–3 Stunden unter Rückfluss, filtrirte, destillirte den Alkohol ab, zog den Rückstand mit warmer, verdünnter Salzsäure aus, machte die salzsaure Lösung alkalisch und destillirte dann mit Wasserdampf. Destillationsrückstand

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 21, 358, Nr. 1. [1896].

²⁾ Ebenda S. 363–364, No. 1, 3, 4, 5.

³⁾ Ann. d. Chem. 154, 212 [1870].

und Destillat wurden nun gesondert mit Benzoylchlorid und Alkali behandelt; das Benzoylderivat aus dem Destillat zeigte — ein Mal aus Alkohol krystallisirt — den Schmelzpunkt des Benzanilids, das Benzoylderivat aus dem Rückstand — ein Mal aus Eisessig krystallisirt — den Schmp. 231° des *p*-Benzoylaminophenol-Benzoats¹⁾ (auch durch Mischprobe controllirt).

Ein Versuch, bei welchem zur quantitativen Bestimmung des Spaltungsbetrages das Wasserdampfdestillat mit Salzsäure zur Trockne verdampft und das Anilin als Chlorhydrat gewogen wurde, ergab einen Spaltungsbetrag von 55—60 pCt.

Auch als man die alkoholische Ammoniumsulfhydrat-Lösung bei niederer Temperatur (60—70°) wirken liess, war ein erheblicher Theil des Oxyazobenzols gespalten, ohne dass Anzeichen für die Gegenwart einer Hydrazo-Verbindung gefunden wurden.

Ebenfalls wurde lediglich Bildung von Anilin und *p*-Aminophenol — und zwar in annähernd demselben Betrage wie oben — beobachtet, als man statt alkoholischen Ammoniumsulfhydrats alkoholisches Ammoniumsulfid (alkoholisches Ammoniak, zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit der anderen Hälfte gemischt) anwandte.

Das *o*-Oxyazobenzol verhielt sich vollkommen analog, als wir es in der gleichen Weise mit alkoholischem Ammoniumsulfhydrat reducirten; wir konnten nur Anilin und *o*-Aminophenol — Letzteres in Substanz aus der sodaalkalischen, vom Anilin durch Wasserdampf befreiten Lösung — als Reductionsproducte nachweisen.

Vom *m*-Oxyazobenzol dagegen fanden wir nach 2—3-stündigem Erhitzen mit 20 Th. alkoholischem Ammoniumsulfhydrat noch etwa 30 pCt. unverändert vor. Anilin war nur zu einem Betrage von ebenfalls etwa 30 pCt. (berechnet auf die bei vollständiger Spaltung zu erwartende Menge) gebildet. Etwa 30 pCt. des *m*-Oxyazobenzols müssen mithin in anderer Weise verändert sein, aller Wahrscheinlichkeit nach zu Oxyhydrazobenzol, welches dann bei der Behandlung mit Salzsäure in Oxybenzidin überging. In der That erhielten wir aus der salzsäuren Lösung (in welcher natürlich auch die dem Anilin entsprechende Menge *m*-Aminophenol vorhanden sein muss) eine hochschmelzende Base (gegen 200°), deren Reinigung und Identificirung mit dem S. 4113 beschriebenen Oxybenzidin aber nicht gelang²⁾.

Präciser tritt der Unterschied bei unseren Versuchen über die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung hervor. Löst man das *p*-Oxyazobenzol in Alkohol, fügt 10—15 Tropfen Eisessig (auf 0.5 g Substanz) und dann Zinkstaub bis zur Entfärbung hinzu, so findet man als Reductionsproducte nur Anilin und *p*-Aminophenol (und zwar in annähernd der theoretischen Menge); analog — natür-

¹⁾ Vergl. Ladenburg, diese Berichte 9, 1529 [1876].

²⁾ Der Versuch wurde nur in kleinem Maasstab angestellt.

lich unter Bildung von *o*-Aminophenol — verhält sich *o*-Oxyazobenzol. Die *m*-Verbindung dagegen liefert, wie im Abschnitt V (s. unten) gezeigt wird, unter diesen Bedingungen in reichlicher Ausbeute das *m*-Oxyhydrazobenzol.

Durch Reduction mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung in gelinder Wärme wird *p*-Oxyazobenzol bekanntlich alsbald so gut wie quantitativ gespalten¹⁾. Wir haben uns überzeugt, dass auch das *o*-Oxyazobenzol unter diesen Bedingungen zum weitaus überwiegenden Betrage in seine Spaltungsproducte zerfällt. Ganz anders dagegen das *m*-Oxyazobenzol: es liefert in tadelloser Ausbeute das Umlagerungsproduct seiner Hydrazoverbindung, das im nächsten Abschnitt beschriebene *m*-Oxybenzidin.

V. Reductionsproducte des *m*-Oxyazobenzols.

In dem vorigen Abschnitt ist bereits mitgetheilt, dass das *m*-Oxyazobenzol durch Reduction in alkoholisch-essigsaurer Lösung das *m*-Oxyhydrazobenzol, in mineralaurer Lösung ein Oxybenzidin liefert. Diese Reductionsproducte sollen nunmehr beschrieben werden.

m-Oxyhydrazobenzol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gewinnt man in vortrefflicher Ausbeute, wenn man 0.5 g *m*-Oxyazobenzol in möglichst wenig kaltem Alkohol löst, 6—7 Tropfen Eisessig hinzugiebt und dann in der Kälte so lange Zinkstaub einträgt, bis völlige Entfärbung erfolgt ist. Man filtrirt nun alsbald ab und fügt Wasser zum Filtrat. Das anfangs etwas barzig ausfallende Reductionsproduct wird durch kurzes Reiben mit dem Glasstab fest. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroïn erhält man es in büschelförmig angeordneten, stark glänzenden, farblosen Nadeln, die bei $126 - 126.5^\circ$ schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser, wenig in Ligroïn und kaltem Wasser und ist an der Luft gut haltbar. Als Phenol löst sie sich in Alkalien; beim Durchleiten von Luft durch die alkalische Lösung²⁾ wird das *m*-Oxyazobenzol zurückgebildet. Durch Mineralsäuren wird sie zu Oxybenzidin umgelagert (vergl. S. 4114).

0.1557 g Sbst.: 0.4078 g CO_2 , 0.0843 g H_2O . — 0.1658 g Sbst.: 19.5 ccm N (17° , 767 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_2$. Ber. C 71.93, H 6.04, N 14.02.

Gef. » 71.43, » 6.05, » 13.72.

Abgesehen von dem Phenol-3.5-dihydrazobenzol, welches Baeyer und Kochendörfer³⁾ aus Phloroglucin und Phenylhydrazin erhielten,

¹⁾ Vergl. Jacobson u. Tigges, Ann. d. Chem. 303, 343 [1898].

²⁾ Vergl. dazu Bistrzycki, diese Berichte 33, 476 [1900].

³⁾ Diese Berichte 22, 2190 [1889].

ist unseres Wissens die eben beschriebene Verbindung bislang der einzige, in reinem Zustande dargestellte Hydrazokörper mit freier Hydroxylgruppe. Dieser Hydroxylgruppe verdankt sie offenbar die Löslichkeit in Wasser: eine Eigenschaft, welche sie für physikalisch-chemische Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Umlagerung von Hydrazokörpern durch Säuren geeignet erscheinen lässt; solche Untersuchungen dürften unsere Kenntnisse über den einstweilen noch ganz unaufgeklärten Mechanismus dieser Umlagerung fördern helfen; das *m*-Oxyhydrazobenzol gestattet, sie in rein wässriger Lösung anzustellen¹⁾.

m-Aethoxyhydrazobenzol, $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$ — in üblicher Weise²⁾ aus *m*-Aethoxyazobenzol (S. 4099) durch Reduction mit Zinkstaub und alkoholischem Alkali leicht darstellbar — krystallisirt aus Ligöin in weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 74—75°. Bei der Analyse wurde erheblich zu wenig Kohlenstoff, zu viel Stickstoff gefunden; vergl. hierzu S. 4100—4101.

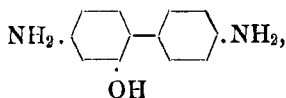
0.1923 g Sbst.: 0.5082 g CO_2 , 0.1235 g H_2O . — 0.1731 g Sbst.: 19.8 ccm N (15.5°, 760 mm).

$C_{14}H_{16}ON_2$. Ber. C 73.62, H 7.06, N 12.31.

Gef. » 72.09, » 7.18, » 13.32.

Durch Einleiten von Luft in die siedende, alkoholische, mit etwas Natronlauge versetzte Lösung erfolgt Rückoxydation zum Aethoxyazobenzol (vergl. S. 4100).

m-Oxy-benzidin (2-Oxy-4,4'-Diamino-Diphenyl),



wird am bequemsten direct aus *m*-Oxyazobenzol durch saure Reduction gewonnen. Man verreibt 0.5 g Oxyazobenzol gut mit 8 g der üblichen Zinnchlorürlösung (40 g kryst. Zinnchlorür in 100 ccm conc. Salzsäure) bei gewöhnlicher Temperatur und erwärmt dann gelinde; das farblos gewordene Gemisch erstarrt zu einem dicken Brei des Zinndoppelsalzes, welch' Letzteres — nachdem man zwecks möglichst vollständiger Abscheidung über Nacht hatte stehen lassen — in heisser, wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt wurde. Aus der entzintten Lösung fällt Soda die Base in weissen Nadeln aus, die zur völligen Reinigung nur einmaliger Krystallisation aus Wasser bedürfen. Das

¹⁾ Hr. Prof. H. Goldschmidt (Christiania) gedenkt, das *m*-Oxyhydrazobenzol in der oben bezeichneten Richtung zu untersuchen.

²⁾ Vergl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem. Bd. II, Th. I, S. 275 (Leipzig 1903).

Oxybenzidin krystallisirt aus Wasser in Blättchen, schmilzt bei 226—227° und ist in heissem Alkohol ziemlich, in Benzol und Aether sehr schwer, in heissem Wasser mässig, in kaltem sehr wenig löslich; es löst sich natürlich sowohl in Säuren, wie in Alkalien. Das Sulfat scheidet sich aus der heissen Lösung in verdünnter Schwefelsäure beim Erkalten, sowie aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure allmählich in mikroskopischen Nadelchen ab. Die Base giebt in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung, auch in wässriger Lösung mit Chlorkalk und in Schwefelkohlenstofflösung mit Bromwasser keine charakteristische Reaction.

0.1749 g Sbst.: 0.4609 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.1722 g Sbst.: 20.4 ccm N (17°, 763 mm).

C₁₂H₁₂O N₂. Ber. C 71.93, H 6.04, N 14.02.
Gef. » 71.87, » 6.33, » 13.75.

Wie nach dem obigen Verfahren aus nascirendem Oxyhydrazobenzol, so kann man die Base auch aus fertigem Oxyhydrazobenzol durch Umlagerung herstellen. Die Umlagerung erfolgt sehr rasch: als wir den Oxyhydrazokörper in heissem Wasser lösten, durch Abkühlen fein vertheilt ausfallen liessen und nun verdünnte Salzsäure (20 Mol.-Gew. HCl) zusetzten, war innerhalb 1 Minute schon der grösste Theil in Lösung gegangen.

Wir haben ferner unser Oxybenzidin auch aus dem in einer vorhergehenden Mittheilung von uns beschriebenen *m*-Methoxybenzidin (S. 4077 dieses Heftes) durch Verseifung [1 Th. Methoxybenzidin mit 5 Th. Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7) + etwas rothem Phosphor 6 Stdn. auf 150°] gewonnen und hierdurch den Zusammenhang der beiden Körper im Sinne der obigen Structurformel nachgewiesen.

Endlich wurde durch Kochen von 1 Mol.-Gew. Oxybenzidin mit 2.2 Mol.-Gew. Anisaldehyd in alkoholischer Lösung noch das Bis-*p*-methoxybenzal-Derivat, CH₃.O.C.H₄.CH:N.C₆H₃(OH).C₆H₄.N.CH.C₆H₄.O.CH₃, dargestellt; dieses scheidet sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung als gelbes Pulver ab, krystallisirt aus Xylol in gelben Nadelchen, schmilzt bei 200° und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich.

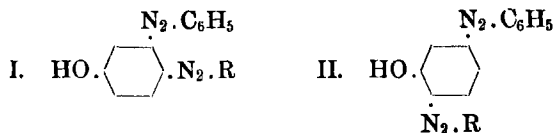
0.1733 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 762 mm).

C₂₈H₂₄O₃N₂. Ber. N 6.44. Gef. N 6.68.

VI. Disazokörper aus *m*-Oxyazobenzol.

Da das *m*-Oxyazobenzol sämtliche Ortho- und Para-Stellen zur Hydroxylgruppe unbesetzt enthält, so war zu erwarten, dass es mit Diazokörpern noch zu kuppeln vermag. Für die entstehenden Dis-

azoverbindungen konnten bezüglich der Stellung der neu eintretenden Gruppe $\cdot\text{N}_2\text{R}$ zwei Formeln in Betracht kommen:



Die erste entspricht zwar dem gewöhnlichen Kuppelungsverlauf bei nicht parasubstituirten Phenolen; da sie aber die Nachbarstellung zweier Azogruppen bedingt, konnte man die Bildung von Verbindungen der zweiten Formel für wahrscheinlicher halten. Unsere unten beschriebenen Versuche haben indessen die Formel I als die zutreffende erwiesen.

Hiernach wäre es wohl denkbar, dass durch weitere Combination mit Diazokörpern Trisazoverbindungen der Form:



entstehen; wir haben diese Frage einstweilen nicht geprüft, da schon die Untersuchung der Disazokörper wegen der schwierigen Reindarstellung der Producte unseren Materialvorrath weit stärker beanspruchte, als wir bei Beginn der Versuche erwartet hatten.

Die ersten Versuche stellten wir mit Diazobenzol an und gelangten hierbei zu einem Kuppelungsproduct, dass zwar den erwarteten Stickstoffgehalt zeigte, aber nicht in krystallisirte Form zu bringen war und leicht verharzte.

Wir wandten uns daher dem *p*-Bromdiazobenzol als Diazo-Componente zu und wählten nach vielen Versuchen die folgenden Arbeitsbedingungen:

Eine aus 2.58 g *p*-Bromanilin (1 Mol.-Gew.), 3.3 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) + etwas Wasser und 1.08 g Natriumnitrit bereitete *p*-Bromdiazobenzol-Lösung wird bei 0° zur Lösung von 3 g Oxyazobenzol in 15-procentiger Natronlauge (4 Mol.-Gew. Natronlauge enthaltend) gegossen. Den sofort sich abscheidenden, bordeauxrothen, flockigen Niederschlag (ein Natriumsalz) saugt man — ohne das Gemisch länger stehen zu lassen — ab (er filtrirt sehr schlecht), streicht ihn auf Thon und verrührt ihn dann in der Kälte mit einer reichlichen Menge verdünnter Schwefelsäure, wodurch man 3 g des rohen, noch sehr unreinen Diazokörpers in gelbbraunen, amorphen Flocken erhält. Dieses im Exsiccator getrocknete Rohproduct wurde mit Ligroin, dem etwas Benzol zugefügt war, in der Kälte einige Male durchgerührt, worauf man den Rückstand aus wenig Benzol unter Vermeidung von allzulänglichem Kochen und von jeglicher Ueberhitzung um-

krystallisirt; die Ausbeute an reinem Product sinkt durch diese Reinigung auf 1—1.5 g.

Die hier gegebenen Ausbeuten beziehen sich auf gut gelungene Versuche. Bei manchen Operationen wurden indess — ohne dass eine bewusste Aenderung der Bedingungen vorgenommen war — erheblich ungünstigere Resultate erhalten.

Man erhält auf diese Weise das 3-Benzolazo-4-*p*-Brombenzolazo-Phenol, $\text{HO.C}_6\text{H}_3(\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5)(\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})$, in langen, dünnen, gelben Nadeln, welche sich gegen 115° zersetzen; dass dieses Verhalten der reinen Substanz zukommt, controllirten wir, indem wir das unten beschriebene, gut krystallisirende Benzoylderivat wieder verseifen: die regenerirte Diazoverbindung zeigte wiederum den Zersetzungspunkt von ca. 115° . Die Disazoverbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin in der Wärme ziemlich leicht löslich. Beim Liegen an der Luft verändert sie sich anscheinend auch nach längerer Zeit nicht. Dagegen ändert sie ihr Aussehen unter Dunkelfärbung eigenthümlicher Weise im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure schon im Laufe von 24 Stunden; in einem Falle verharzte die Probe hierbei sogar und wurde zähflüssig. Wir haben diese Erscheinung einstweilen nicht weiter verfolgt und nur festgestellt, dass der Gewichtsverlust bei dieser äusseren Veränderung zu unerheblich ist, als dass man sie etwa durch Austritt von Wasser oder von Stickstoff aus dem Molekül der Verbindung erklären könnte.

0.1718 g Sbst.: 22.5 ccm N (18° , 752 mm). — 0.1952 g Sbst.: 0.0968 g AgBr.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_4\text{Br}$. Ber. N 14.73, Br 20.97.

Gef. » 14.90, » 21.10.

Das Benzoylderivat, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.O.C}_6\text{H}_3(\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5)(\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})$, wurde aus dem rohen Natriumsalz, wie es bei der Kuppelung ausfällt (vergl. S. 4115) bereitet. Man erwärmte dieses mit Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge, bis der grösste Theil in Lösung gegangen war, und schüttelte die noch warme Lösung nach nochmaligem Zusatz von Natronlauge mit Benzoylchlorid (in reichlicher Menge), bis sie vollständig entfärbt war. Das Benzoylderivat scheidet sich hierbei anfangs ölig ab, wird aber nach dem Abkühlen und Reiben halbfest, sodass man es abfiltriren und auf Thon streichen kann. Zur Reinigung wurde es dann mit Petroläther und etwas Benzol zwei Mal kalt durchgerührt, bis der Schmelzpunkt auf ca. 160° gestiegen war, dann zwei Mal aus Petroläther + Benzol umkrystallisirt. Unter grossem Materialverlust wurde es schliesslich derart in hübsch krystallisirter Form — rothbraune, sternförmig angeordnete Spiesse vom Schmp. $175\text{—}176.5^\circ$ — erhalten.

0.1538 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 769.5 mm).

$C_{25}H_{17}O_2N_4Br$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.69.

Die Verbindung wird leicht verseift; lässt man sie in alkoholischer Suspension mit dünner Natronlauge stehen, so geht sie schon in der Kälte nach einiger Zeit in Lösung, und aus der Lösung fällt nun Kohlensäure das Benzolazo-Brombenzolazo-Phenol in krystallinischer Form aus (vergl. oben).

Zwecks Feststellung seiner Constitution wurde der Disazokörper durch Reduction gespalten; als Spaltungsproduct wurde 3.4-Diaminophenol gefunden, wodurch die Constitution im Sinne der Formel I (S. 4115) erwiesen ist. Zum Nachweis des 3.4-Diaminophenols diente nach mehreren Vorversuchen das folgende Verfahren:

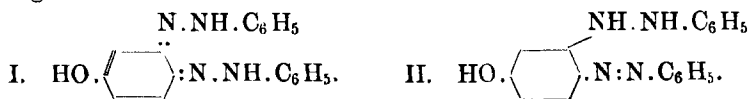
1 g Disazokörper wurde mit 5 ccm Alkohol angerührt und portionenweise zu einer Lösung von 2.5 g krystallisiertem Zinnchlorür in 8 ccm concentrirter Salzsäure gebracht; nach dem Verdampfen des Alkohols verdünnte man mit Wasser, filtrirte von einer geringen Trübung, machte alkalisch und schüttelte so rasch wie möglich mit alkoholfreiem Aether durch, um das gebildete Anilin und *p*-Bromanilin zu entfernen. Hierauf wurde zur alkalischen Lösung überschüssiges Benzoylchlorid zugegeben und tüchtig durchgeschüttelt; das nach einiger Zeit festgewordene Benzoylirungsproduct digerirte man zunächst mit wenig kaltem, verdünntem Alkohol und krystallisirte hierauf zwei Mal aus heissem Alkohol um. Es erwies sich durch den Schmp. 220–222° (für sich und in Mischprobe), Aussehen (feine, farblose Nadeln) und Analyse als das in der folgenden Mittheilung beschriebene 3.4-Bisbenzaminophenol-Benzoesäure ($C_7H_5O.NH)_2C_6H_3.O.CO.C_6H_5$.

0.1653 g Sbst.: 9.2 ccm N (15.5°, 757 mm).

$C_{27}H_{19}O_4N_2$. Ber. N 6.44. Gef. N 6.46.

Auch wurde die Identificirung noch auf das alkalilösliche Verseifungsproduct vom Schmp. 203–205° (vergl. folgende Abhandlung, S. 4126) ausgedehnt.

Die Nachbarstellung zweier Azogruppen in einem Benzolkern, wie sie sich hiernach mit Sicherheit in unserer Disazoverbindung findet, ist unseres Wissens bisher in keinem bekannten Disazokörper verwirklicht. Eine ähnliche Combination nehmen Orndorf und Thebaud¹⁾ in einer Verbindung an, welche sie aus dem Diacetylderivat des Benzolazoresorcins durch folgeweise Einwirkung von Phenylhydrazin und Verseifung erhielten; dieser Verbindung geben sie die chinoide Formel I, welche man in das nicht chinoide Schema II übertragen kann:



¹⁾ Amer. chem. Journ. 26, 164 [1901].

Falls die Anschauung der genannten Autoren über die gegenseitige Stellung der Hydrazon- bzw. Azo-Gruppen zutrifft, so sollten sich vermuthlich genetische Beziehungen zwischen ihren und unseren Verbindungen herstellen lassen.

VII. Zur Constitution der Oxyazokörper.

Indem wir nunmehr dazu übergehen, das Vergleichsmaterial über das Verhalten der drei stellungsisomeren Oxyazobenzole — soweit solches durch unsere bisherigen Versuche herbeigeschafft ist — für Folgerungen über die Constitution der Ortho- und Para-Oxyazokörper zu verwerthen, gedenken wir nicht in eine ausführliche Discussion dieser seit 20 Jahren viel umstrittenen Streitfrage¹⁾ einzutreten. Es ist dies umso weniger nöthig, als auch in der neuen Literatur²⁾ die wesentlichen Gesichtspunkte vielfach — namentlich von Auwers, Hantzsch, Hewitt, Möhlau, Mc Pherson — eingehend erörtert sind. Wir beschränken uns im Folgenden darauf, an den gegenwärtigen Stand der Frage kurz zu erinnern und diejenigen Ergebnisse unserer Versuche hervorzuheben, welche uns geeignet erscheinen, die jetzigen Anschauungen zu erhärten oder zu verändern; hierbei ziehen wir besonders die Para-Oxyazokörper in Betracht.

Es besteht zur Zeit kein Zweifel, dass die Metallsalze und die Alkyläther aller sogenannten Oxyazokörper, sowie die Acylderivate der Para-Oxyazokörper³⁾, wirkliche Azokörper sind.

Dagegen sind die Ansichten über die Constitution der freien Para-Oxyazokörper getheilt. Während die wohl von den meisten

¹⁾ Die ältere Literatur vergl. in Meyer-Jacobson's Lehrb. der organ. Chem. Bd. II, Th. I. S. 401 (Leipzig 1903).

²⁾ Farmer und Hantzsch, diese Berichte 32, 3089 [1899]. — Auwers, diese Berichte 33, 1302 [1900]. — Hewitt (mit Aston, Auld, Fox, Lindfield, Phillips, Terved), Journ. chem. Soc. 77, 99, 712, 810 [1900]; 79, 49, 155, 160, 1090 [1901]; 81, 171, 1202 [1902]. — Armstrong, Proc. chem. Soc. 15, 243 [1899]. — Möhlau und Kegel, diese Berichte 33, 2858 [1900]. — Mc Pherson, Amer. chem. Journ. 22, 364 [1899]; Mc Pherson und Gore, Amer. chem. Journ. 25, 485 [1901]. — Vergl. auch Knipscheer, Rec. trav. chim. 22, 12 Anm. [1903].

³⁾ Ob im Gegensatz dazu die Acylderivate der Ortho-Oxyazokörper sich von der Chiconhydrizon Form ableiten, wie es nach den früheren Versuchen von H. Goldschmidt und nach den neueren Versuchen von Mc Pherson schien, ist durch eine unter Leitung von Prof. H. Goldschmidt angeführte Untersuchung von Oskar Loew-Beer (Dissertation »Studien über die Constitution der Oxyazokörper«, Heidelberg 1901) wieder zweifelhaft geworden. Hr. H. Goldschmidt hatte die Freundlichkeit, uns auf diese in der periodischen Literatur noch nicht veröffentlichte Untersuchung aufmerksam zu machen.

Chemikern bevorzugte Auffassung, welche auch den freien Para-Verbindungen wahre Azostructuren zuerkennt, neuerdings namentlich von Auwers auf Grund des kryoskopischen Verhaltens und von Hewitt auf Grund des Verhaltens bei der Substitution nachdrücklich verfochten ist, wollen Hantzsch, sowie Möhlau und Kegel die freien Verbindungen als Chinonhydrazone betrachtet wissen. Ersterer stützt sich dabei insbesondere auf Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, Letztere auf die Reactionsfähigkeit der Paraoxykörper gegen Benzhydrole.

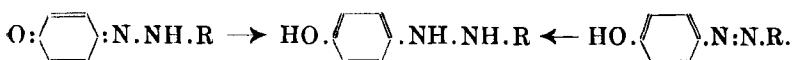
Übereinstimmung herrscht wiederum betreffs der freien Ortho-Oxyazokörper, für welche man anscheinend allgemein zur Zeit die chinoide Formulierung bevorzugt.

Desgleichen wird die chinoide Formulierung von allen neueren Autoren¹⁾ für die Säure-Additionsproducte der Oxyazokörper (sowohl Para- wie Ortho-) im Sinne des Schemas: $R.NH.N:C_6H_4:O$



angenommen.

Unsere Versuche haben nun nur in einem Punkte einen wesentlichen Unterschied im Verhalten des Meta-Oxyazobenzols gegenüber der Paraverbindung (und hierin auch gegenüber der Orthoverbindung) ergeben: das ist das Verhalten bei der Reduction. Und diese eine Divergenz können wir zunächst für die Constitutionsfrage als belanglos ausscheiden. Denn ob man die Azophenol- oder die Chinonhydrazon-Formulierung für richtig hält, in beiden Fällen wird man als erste Reduktionsstufe ein Hydrazophenol (das zum Chinonhydrazon sich wie Hydrochinon zum Chinon verhält) annehmen müssen:



Wenn nun beobachtet wird, dass die Meta-Verbindung unter den gleichen Bedingungen, die bei der Ortho- und Para-Verbindung zur Aufspaltung zwischen den beiden Stickstoffatomen führen, die Hydrazoverbindung bezw. deren Umlagerungsproduct liefert, so ist damit nur festgestellt, dass in dem einen Fall das primär entstehende Reduktionsproduct gegen die weitere Einwirkung des Reduktionsmittels widerstandsfähig ist und daher als solches erhalten bleibt, im anderen Falle aber nicht widerstandsfähig ist und daher im Moment des Entstehens alsbald weiter reducirt wird. Jener Unterschied ist daher garnicht ein Unterschied der Azo-Körper, um deren Constitution

¹⁾ Vergl. Farmer und Hantzsch, diese Berichte 32, 3091 [1899]; Auwers, diese Berichte 33, 1313 [1900]; Hewitt, Journ. chem. Soc. 77, 102 [1900]; Möhlau und Kegel, diese Berichte 33, 2860 [1900].

es sich handelt, sondern vielmehr der Hydrazo-Körper, deren Structur überhaupt nicht fraglich ist. Er erscheint auch garnicht auffällig, wenn man sich der zahlreichen Beispiele (Halogennitrobenzole etc.) erinnert, in welchen die Reactionsfähigkeit eines Substituenten durch die Gegenwart eines zweiten Substituenten in Ortho- und Para-Stellung wesentlich erhöht, in Meta-Stellung aber nicht beeinflusst wird.

Allein im sonstigen Verhalten — der äusseren Erscheinung, der Salzbildung mit Basen und Säuren, dem kryoskopischen Verhalten — findet sich eine solche Uebereinstimmung zwischen der Meta- und Para-Verbindung, dass man an eine Structurverschiedenheit — abgesehen von der Substituenten-Stellung — weder für die freien Verbindungen, noch für ihre Säure-Additionsproducte glauben kann. Wer demnach für Meta-Verbindungen chinoide Structur als ausgeschlossen betrachtet, wird zu der Folgerung geführt:

Die Para-Oxyazokörper sind nicht nur in Form ihrer Metallsalze, Alkyläther und Acylderivate, sondern auch als freie Wasserstoffverbindungen und in ihren Säure-Additionsproducten wahre Azoverbindungen.

Welches sind nun die Gründe¹⁾, die — dieser Folgerung entgegen — bewirkt haben, dass den Para-Oxyazokörpern die Flagge, unter der sie ihren technischen Siegeszug begonnen haben, streitig gemacht wurde?

Farmer und Hantzsch haben seiner Zeit besonderen Werth darauf gelegt, dass nach ihren Leitfähigkeits-Messungen das freie *p*-Oxyazobenzol in wässriger Lösung nur äusserst wenig ionisirt ist, während andererseits das Natriumsalz in der wässrigen Lösung nur wenig hydrolysirt ist; aus diesem Gegensatz schliessen sie, dass das *p*-Oxyazobenzol eine »Pseudosäure« ist, d. h. erst nach constitutiver Veränderung zur Salzbildung befähigt ist. Da die Bestimmungen nun, welche dieser Schlussfolgerung zu Grunde lagen, nach späteren Angaben nicht einwandfrei sind²⁾, so erübrigt sich einstweilen eine Discussion dieser Verhältnisse. Es wäre indess gewiss wünschenswerth, dass auch die elektrische Methode zum Vergleich des *m*- und *p*-Oxyazobenzols herangezogen würde; wir selbst verfügen für derartige

¹⁾ Wir berühren im Folgenden nur diejenigen Argumente, denen von den Verfechtern der Chinonformeln erhebliches Gewicht beigelegt wird, und lassen andere Punkte, die nur gelegentlich als Stützen dieser Auffassung im Zusammenhang mitverwendet sind — z. B. die Hydratbildung (vergl. Farmer und Hantzsch, diese Berichte 32, 3091 [1899]; vergl. dagegen Auwers, ebenda 33, 1311 [1900]) — der Kürze wegen unbesprochen.

²⁾ Vergl. dazu Walker, Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 140 [1900]; Farmer, Journ. chem. Soc. 79, 870 [1901].

Arbeiten nicht über die apparative Einrichtung und über die nöthige Erfahrung und haben daher davon Abstand genommen, hoffen aber, dass die Messungen von anderer Seite ausgeführt werden.

Für die Beantwortung der Frage aber, ob das *p*-Oxyazobenzol als Pseudosäure zu betrachten ist, scheinen uns unsere Bestimmungen des Ammoniakbindungsvermögens in Toluol nach der von Hantzsch selbst für die Unterscheidung von Pseudosäuren und echten Säuren besonders empfohlenen Methode eine genügende Grundlage zu geben. Wir fanden (s. S. 4106), dass das *m*- und das *p*-Oxyazobenzol fast genau ebenso viel Ammoniak im nicht ionisirenden Lösungsmittel fixiren¹⁾. Wenn demnach das *m*-Oxyazobenzol als echte Säure betrachtet wird, so wird man das Gleiche auch für das *p*-Oxyazobenzol annehmen müssen. Freilich hat Hantzsch sich gegen die Schlussfolgerung verwahrt²⁾, dass alle Verbindungen, die mit Ammoniak direct Salze geben, echte Säuren sein müssten. Aber es wäre doch ein zum mindesten sehr unwahrscheinlicher Zufall, dass etwa die *m*-Verbindung als echte Säure ebenso viel Ammoniak binden sollte, wie die *p*-Verbindung in Folge einer durch besondere Tendenz zur Ionisirung veranlassten Umlagerung.

Wir kommen demnach zu dem Schluss, dass einstweilen³⁾ kein Grund vorliegt, den Para-Oxyazokörpern den Charakter echter Säuren abzusprechen.

Sodann haben sich Möhlau und Kegel auf Grund des Befundes, dass Para-Oxyazokörper mit Benzhydrolen unter Wasserabspaltung und Kerncondensation reagiren, für die chinoïde Constitution ausgesprochen, indem sie sich darauf stützen, dass diese Art der Condensation bisher nur bei Parachinonen bezw. parachinoïden Körpern beobachtet wurde. Wir wollen dahingestellt sein lassen, ob man die Fähigkeit zur Kerncondensation mit Benzhydrolen schon auf Grund des vorhandenen Materials als sicheres Merkmal parachinoïder Structur betrachten

¹⁾ Für das *p*-Oxyazobenzol hatten schon Hantzsch und Dollfus im Gegensatz zu früheren Angaben von Farmer und Hantzsch (diese Berichte 32, 3089, 3095 [1899]) ein Ammoniakbindungsvermögen festgestellt, welches demjenigen des *p*-Bromphenols — also eines negativ parasubstituirt, wahren Phenols — annähernd gleich ist, vergl. diese Berichte 35, 2725 [1902].

²⁾ Vergl. diese Berichte 35, 236 [1902].

³⁾ In seinem, 1902 erschienenen Vortrag »Die Diazoverbindungen« [Ahrens' sche Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Band 8 (Stuttgart)], sagt Hantzsch (S. 64 — 65): »Dass die sogenannten Paraoxyazokörper in Bezug auf ihre Salzbildung und ihr übriges Verhalten entschieden Pseudosäuren sind, die sich also bei der Salzbildung isomerisiren, wird demnächst überzeugend gezeigt werden«. Das Material, welches Hantzsch hiermit ankündigt, ist noch nicht veröffentlicht und demnach der Erörterung nicht zugänglich.

darf¹⁾. Selbst wenn man dies zugiebt, so kann aus dieser Reaction, welche in Lösungsmitteln — wie Alkohol und Eisessig — vorgenommen wird, nur gefolgert werden, dass die *p*-Oxyazokörper fähig sind, unter günstigen Reactionsverhältnissen chinoide Structur anzunehmen²⁾, nicht aber, dass sie von vornherein solche Structur besitzen. Wenn Möhlau und Kegel geltend machen, dass die unzweifelhaft Azostructur besitzenden Alkyläther der *p*-Oxyazokörper nicht in obigem Sinne reagiren, so ist dem zu entgegen, dass Phenoläther auch in anderen Reactionen sich weniger leicht substituierbar zeigen als freie Phenole.

Wenn wir sonach in dem heute vorliegenden experimentellen Material keine Thatsache finden können, welche die chinoide Structur der freien Para-Oxyazokörper wahrscheinlich macht, so gilt das Gleiche für ihre Säureadditionsproducte. An der chinoïden Constitution dieser Verbindungen hätte man schon früher zweifelhaft werden können, angesichts der seit mehreren Jahren bekannten Thatsache, dass auch die Azophenoläther beständige Gold- und Platin-Doppelchloride bilden. Nachdem wir nunmehr nachgewiesen haben, dass das Meta-Oxyazobenzol sich gegen Chlorwasserstoff durchaus ebenso verhält wie die Paraverbindung (s. S. 4107), schwindet jede Wahrscheinlichkeit für eine Erklärung, welche nicht auf beide Fälle anwendbar ist. Wir sind daher der Ansicht, dass die interessanten Beobachtungen von Hewitt, nach welchen die *p* Oxyazokörper bei Ausschluss concentrirter, starker Mineralsäuren im Phenolrest nitrirt bzw. bromirt werden, während bei Gegenwart von concentrirten Säuren Substitution im sauerstofffreien Kern erfolgt, einen anderen Grund haben müssen, als die Herbeiführung chinoïder Structur durch Mineralsäuren³⁾.

¹⁾ Wir haben auch das *m*-Oxyazobenzol auf sein Verhalten gegen Tetramethyldiaminobenzhydrol geprüft und gefunden, dass eine Reaction eintritt. Das Reactionsproduct hatte aber so unerfreuliche Eigenschaften, dass wir seine Untersuchung aufgeben mussten, ohne über die Natur der Reaction Aufschluss erhalten zu haben.

²⁾ Diese Deutung wird auch von Möhlau und Kegel in Betracht gezogen, aber für unwahrscheinlich gehalten.

³⁾ Ob die Säureverbindungen durch Anlagerung an eines der Azostickstoffatome zustande kommen, oder ob man überhaupt auf eine in unseren heutigen Structurformeln auszudrückende Erklärung verzichten muss (vergl. Vorländer, diese Berichte 36, 1488, 3528 [1903]), bleibe hier unerörtert. Auch die Anlagerung an den Sauerstoff der Hydroxyl- bzw. Alkoxy-Gruppe könnte man in Betracht ziehen, wenn nicht das Azobenzol selbst in seinem Säurebindungsvermögen den Orthooxyazokörpern gleichen würde (vergl. S. 4109). Auffallend und zur Zeit unerklärt ist der Umstand, dass das *m*- und

Wir betonen nochmals, dass unsere Schlussfolgerungen nur unter der Voraussetzung der Nichtexistenz von Metachinonen gelten. Da aber für deren Existenzfähigkeit in dem gewaltigen Thatenmaterial der aromatischen Chemie bislang kein Anhaltspunkt zu finden ist, so glauben wir, dass unser Vergleich des *m*-Oxyazobenzols mit dem *p*-Oxyazobenzol für die nichtchinoide Structur des Letzteren beweisender ist als die für die chinoide Structur von Hantzsch und von Möhlau in's Feld geführten Gründe.

Anders wie bei den Para-Oxyazokörpern liegt die Frage bei den Orthoverbindungen. Wenn gewisse Unterschiede der beiden Gruppen schon seit längerer Zeit festgestellt waren, so lässt sich nunmehr sagen, dass diese Verschiedenheit zwischen Ortho- einerseits, Meta- und Para- andererseits besteht. Fanden wir doch z. B., dass die Orthoverbindung im Gegensatz zur Meta- und Para-Verbindung kein Ammoniak in Toluollösung fixirt und kein luftbeständiges Chlorhydrat bildet. Solche Unterschiede — ebenso wie die kryoskopischen etc. — können ihren Grund in einer Verschiedenartigkeit der Structur haben¹⁾. Eine zwingende Nothwendigkeit für diese Annahme scheint uns indess nicht vorzuliegen; vielmehr halten wir es für wohl möglich, dass lediglich die Nachbarstellung der Hydroxyl- und Azo-Gruppe die Ursache für die geringere Fähigkeit bietet, den Charakter jeder einzelnen der beiden Gruppen zum Ausdruck zu bringen.

Berlin, Laboratorium im Hofmann-Hause, November 1903.

p-Oxyazobenzol Chlorwasserstoff fester binden als Azobenzol selbst. Zu beachten ist auch die Thatsache, dass dem salzbildenden Azoanisol das nicht salzbildende Azoxyanisol gegenübersteht; vergl. Schenck und Eichwald, diese Berichte 36, 3874, 3877 [1903]. Selbstverständlich ausgeschlossen ist die Annahme von Formeln mit der Gruppe $-NH.NCl-$ wegen der intensiven Farbe der Additionsproducte.

¹⁾ Eine viel sicherere Grundlage zur Beurtheilung der Constitutionsfrage würde gewonnen sein, sobald in einem Falle die Isomerie zwischen Oxyazokörper und Chinonhydrazon realisirt wäre. Andeutungen — aber einstweilen eben nur Andeutungen — für die Möglichkeit einer solchen Isomerie liegen in Beobachtungen von Betti (Gazz. chim. 30, II, 164 [1900]), Mc Pherson und Gore (Amer. chem. Journ. 25, 491 [1901]), Will und Pukall (vergl. Orndorff und Thebaud, Amer. chem. Journ. 26, 159 [1901]), Dimroth (diese Berichte 35, 2861 [1902]) vor.