

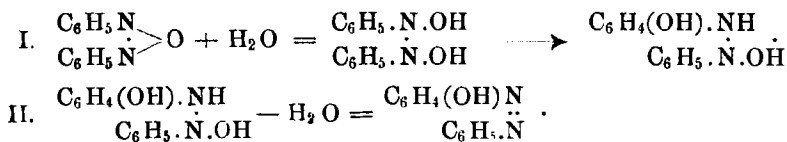
696. A. Wohl: Zur Kenntniss der Azoxyverbindungen.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. November 1903.)

Cyclische Azoxyverbindungen, z. B. Phenazin-*N*-oxyd, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \\ \diagup N \end{array} C_6H_5$,

entstehen, wie vor einiger Zeit berichtet wurde¹⁾, bei der Einwirkung aromatischer Nitro- und Amido-Verbindungen auf einander bei Gegenwart von Alkali. Das nähere Studium dieser Körperklasse, insbesondere hinsichtlich ihrer Analogie zu den bekannten, einfachen Azoxyverbindungen, zeigte, dass die Phenazin-*N*-oxyde der Oxyazo-Umlagerung unter Eintritt von Sauerstoff in den Kern nicht fähig sind, sondern unter den dafür in Betracht kommenden Versuchsbedingungen entweder unverändert bleiben oder in Phenazin übergehen. Dieser Befund spricht sehr gegen die neuerdings von Lachman²⁾ vertretene Auffassung der Oxyazo-Umlagerung als directe Sauerstoffverschiebung. Augenscheinlich ist die einfachste Erklärung dieser Umlagerung die Annahme einer primären Wasseranlagerung an die Azoxyverbindung. Die entstehende Dihydroxylverbindung erleidet dann die typische Amidophenol-Umlagerung³⁾ der aromatischen Hydroxylamine, und der an Stelle eines Hydroxyls getretene Wasserstoff spaltet sich mit dem anderen Hydroxyl als Wasser ab:



Natürlich genügt zur allmählichen Umlagerung die Gegenwart minimaler Mengen Wasser, das immer zurückgebildet wird. Es erscheint deshalb nicht auffallend, dass eine Umwandlung im geringen Maasse auch durch Erhitzen auf 240–250° im Kohlensäurestrom bezw. bei gewöhnlicher Temperatur durch Belichtung erzielt werden kann, wie Knipscheer⁴⁾ kürzlich fand.

Die grössere Beständigkeit des Fünfringes in den cyclischen Azoxyverbindungen gegenüber dem Dreiring der einfachen lässt es dann

¹⁾ Diese Berichte 34, 2442 [1901].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 24, 1178 [1902].

³⁾ A. Wohl, D. R. P. 83436 [1893]; Bamberger, diese Berichte 27, 1552 [1894].

⁴⁾ Rec. trav. chim. 22, 1 [1903].

ohne weiteres verständlich erscheinen, dass die hydrolytische Ringspaltung und damit die weitere Umlagerung im ersten Falle ausbleibt.

In anderer Beziehung zeigen cyclische und einfache Azoxyverbindungen grosse Aehnlichkeit. Der gleich leichte Uebergang beider Körperklassen in die entsprechenden sauerstofffreien Derivate bei gelinder Reduction ist schon früher hervorgehoben worden. Phenazin-*N*-oxyd bildet ferner ein Additionsproduct mit zwei Atomen Brom; eine entsprechende Verbindung wurde auch mit Azoxybenzol erhalten. Nur der basische Charakter ist bei den cyclischen Azoxyverbindungen etwas stärker; dementsprechend gelingt es, ein, wenn auch wenig beständiges, Hydrochlorat herzustellen, während Azoxybenzol Salzsäure nicht mehr bindet.

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind von Hrn. Dr. O. Ahlert¹⁾ ausgeführt worden.

Zwecks Feststellung, ob eine Umlagerung des Phenazin-*N*-oxydes zu Oxyphenazin möglich ist, wurden 0.15 g desselben in 2 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst. Nach kurzem Erhitzen der rothbraunen Lösung bis 220° fiel die Base auf Zusatz von Wasser und Ammoniak unverändert wieder aus. Bei längerem Erhitzen auf 240—250° entstand Phenazin vom Schmp. 171°.

Azoxybenzol-dibromid.

Eine stark gekühlte Lösung von 1 g Azoxybenzol in möglichst wenig Kohlenstofftetrachlorid wurde tropfenweise mit 0.9 g gleichfalls gekühltem Brom versetzt. Das Gefäss wurde verschlossen noch zwei Minuten in der Kältemischung belassen. Nachdem es dann die Temperatur der Umgebung nahezu wieder erreicht hatte, wurden das Lösungsmittel und das überschüssige Brom von der ausgeschiedenen, am Boden haftenden, rothbraunen Krystallmasse abgegossen. Diese wurde im Gefäss selbst mit Kohlenstofftetrachlorid ausgewaschen, alsdann mit Hilfe eines Hornspatels möglichst schnell auf eine Thonplatte gebracht und durch eine zweite Thonplatte gepresst und auseinander gerieben. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation wurde die Substanz noch einmal eine Minute an der Luft mit dem Hornspatel auf einem trocknen Thonscherben verrieben und hierauf direct vom Thon so schnell wie möglich in ein Wägegläschen gebracht. Ausbeute 1 g. Von der Angabe eines Schmelzpunktes muss abgesehen werden, weil der Körper schon beim Aufbewahren in einem geschlossenen Gefäss, und ausserordentlich leicht an der Luft, Brom verliert und zerfliesst.

Zur Brombestimmung wird ein Theil der Substanz durch eine schwach ammoniakalische Kaliumcarbonatlösung unter gelindem Er-

¹⁾ Dissert., Berlin 1903.

wärmen verseift, wobei bromfreies Azoxybenzol sich als Oel abscheidet. Das Filtrat von Azoxybenzol wird zur Reduction der entstandenen unterbromigsauen und bromsauren Salze mit etwas wässriger, schwefeliger Säure versetzt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure durch Silberlösung gefällt.

0.1333 g Sbst.: 0.1392 g AgBr.

$C_{12}H_{10}N_2O.Br_2$. Ber. Br 44.69. Gef. Br 44.41.

Von Azoxyverbindungen sind Bromadditionsproducte bisher nicht bekannt.

Phenazin-*N*-oxydibromid.

2 g reines Phenazin-*N*-oxyd werden in 120 ccm käuflichem Kohlenstofftetrachlorid gelöst. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung werden 3 g Brom gegeben. Das Dibromid scheidet sich sofort in rothbraunen Krystallen ab. Nachdem durch Eiskühlung die Krystallisation vervollständigt ist, wird das Product abgesaugt, mit etwas Chlorkohlenstoff nachgewaschen und nach dem Aufstreichen auf eine Thonplatte im Exsiccator über Chlorcalcium und Kalk getrocknet. Ausbeute 3 g. Schmp. 132—133°. Die Substanz riecht nach Brom. Sie wird durch kaltes Wasser nur langsam zerlegt, Ammoniak und Kaliumcarbonatlösung spalten sie jedoch sehr schnell in Phenazin-*N*-oxyd vom Schmp. 220° und Bromsalze.

0.1355 g Sbst.: 0.1417 g AgBr.

$C_{12}H_8N_2O.Br_2$. Ber. Br 44.94. Gef. Br 44.50.

Das Dibromid wurde mit gelbem Bleioxyd zusammengerieben. Bei gewöhnlicher Temperatur fand keine Einwirkung statt. Bei gelindem Erwärmen des Gemisches entstand Phenazin-*N*-oxyd; desgleichen beim Zusammenreiben, sowie beim Erwärmen mit überschüssigem Silberoxyd. Ein Ersatz des Broms durch Sauerstoff scheint nicht erreichbar zu sein.

Bromwasserstoffsäures Salz des Dibromides

Das Dibromid des Phenazin-*N*-oxyds wird mit überschüssiger, kalter Bromwasserstoffsäure übergossen. Nach fünf Minuten langem Stehen werden die ihrer Färbung nach wenig veränderten Krystalle abfiltrirt und in der oben beschriebenen Weise getrocknet. Der Schmelzpunkt des Productes ist bei 212—215°, die Analyse erwies es als die Bromwasserstoffverbindung des Bromadditionsproductes. Bringt man die hellbraunrothe Substanz in kaltes Wasser, so färbt sie sich sofort intensiv purpurroth; der Bromwasserstoff wird abgespalten unter Bildung des gegen Wasser viel beständigeren Additionsproductes der freien Base; mit Kaliumcarbonatlösung erwärmt, liefert das Salz halogenfreies Phenazin-*N*-oxyd.

0.2329 g Sbst.: 0.2956 g AgBr.

$C_{12}H_8N_2OBr_2 + HBr$. Ber. Br 54.94. Gef. Br 54.01.

Bei der Herstellung des Bromadditionsproductes des Phenazin-*N*-oxydes war beobachtet worden, dass in der Hitze auch Substitutionsproducte entstehen, und zwar bilden sich bei anhaltendem Sieden neben dem bromwasserstoffsäuren Salz und dem Dibromid Mono-, Di- und Tri-Substitutionsproducte mit addirtem Brom bezw. Bromwasserstoff. Alle diese Körper sind vor der Behandlung mit Sodalösung rothbraun, nach derselben gelblich. Ihre scharfe Trennung und genauere Beschreibung bot wegen der leichten Abspaltbarkeit des addirten Broms, bezw. Bromwasserstoffs erhebliche Schwierigkeiten und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Hydrochlorat des Phenazin-*N*-oxyds.

Trägt man 0.5 g reines Phenazin-*N*-oxyd in wenig concentrirte Salzsäure ein und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Lösung, so fällt nach dem Erkalten auf Zusatz von wenigen Tropfen Wasser das Hydrochlorat der Base in feinen, orangerothenen Nadeln aus. Dieselben wurden abfiltrirt und zunächst auf Thon, dann kurze Zeit über Chlorcalcium und Kalk getrocknet; Ausbeute 0.5 g. Beim Erhitzen verliert das Hydrochlorat, ohne zu schmelzen, Salzsäure und zeigt schliesslich den Schmelzpunkt des reinen Phenazin-*N*-oxyds; durch Liegen an der Luft oder Trocknen wird es allmählich, durch Uebergiessen mit kaltem Wasser augenblicklich in Phenazin-*N*-oxyd und Salzsäure zerlegt.

0.3512 g Sbst.: 0.2032 g AgCl.

$C_{12}H_8N_2O + HCl$. Ber. Cl 15.27. Gef. Cl 14.32.

Nitrirung des Phenazin-*N*-oxyds.

Phenazin-*N*-oxyd, in einen grossen Ueberschuss Salpeter-Schwefelsäure vorsichtig eingetragen, löst sich mit rothbrauner Farbe und scheidet sich auf sofortigen Zusatz von Wasser unverändert wieder ab. Erhitzt man das Gemisch eine Stunde lang im Wasserbade, so findet unter Aufkochen und reichlicher Entwicklung von Stickoxyden Reaction statt. Auf Zusatz von Wasser fällt ein orangefarbener Körper aus, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich ist; die Rohausbeute ist gleich dem Gewicht des angewandten Phenazinoxids.

Um das nitrirte Product in seine Componenten zu zerlegen, werden 2 g mit 200 ccm Aceton am Rückflusskühler $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht. 0.2 g bleiben hierbei ungelöst und zeigen den Schmp. 230°. Nach dreimaliger Krystallisation aus Eisessig wurde der Schmelzpunkt dieses Antheils bei 269° constant. Der in Aceton gelöst bleibende An-

theil wird durch Wasser gefällt. Er schmilzt nach zweimaliger Krystallisation aus Aceton bei 240°. Beide Producte sind von orangegelber Farbe. Sie erwiesen sich durch die Analyse als isomere Formen des Dinitrophenazin-*N*-oxyds.

Analyse des bei 240° schmelzenden α -Dinitrophenazin-*N*-oxyds.

0.1407 g Sbst.: 0.2589 g CO₂, 0.0310 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 23.15 ccm N (17°, 766 mm).

C₁₂H₆O₅N₄. Ber. C 50.35, H 2.10, N 19.58.

Gef. » 50.18, » 2.42, » 19.60.

Analyse des bei 269° schmelzenden β -Dinitrophenazin-*N*-oxyds.

0.1663 g Sbst.: 0.3088 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.1307 g Sbst.: 21.8 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₂H₆O₅N₄. Ber. C 50.35, H 2.10, N 19.58.

Gef. » 50.63, » 2.47, » 18.99.

Beide Isomere sind in den meisten Solventien schwer löslich. 0.1 g der β -Dinitroverbindung lösen sich in 27 ccm siedendem Aceton und in 8 ccm Eisessig. 0.1 g der bei 240° schmelzenden α -Verbindung lösen sich in 10 ccm Aceton; die Löslichkeit in Eisessig ist gering.

697. A. Wohl: Ueber Diazoaminophenole und Hydroxylaminophenol.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. November 1903.)

Es ist bisher nicht gelungen, freie Diazoaminophenole darzustellen¹⁾. Die Ursache, weshalb die üblichen Methoden hier versagen, ist leicht verständlich. Wenn man z. B. *p*-Aminophenol in salzsaurer Lösung diazotirt, so erhält man zwar glatt *p*-Diazophenolchlorid, aber das hieraus in Freiheit gesetzte Diazophenol — und um die Diazogruppe in Amine eingreifen zu lassen, muss sie zuvor

frei sein — geht in die chinoide Anhydridform $O: \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \begin{matrix} \diagup \text{N}_2 \\ \diagdown \text{N} \end{matrix}$ über,

welche mit Aminen nicht mehr reagirt. Die Herstellung von *o*- oder *p*-Diazoaminophenolen auf einem Umwege schien nun von Interesse wegen der Möglichkeit der folgenden Umlagerung:



¹⁾ Vergl. Handbuch d. organ. Chem. von Beilstein, 4, 1544.

²⁾ A. Hantzsch: Die Diazoverbindungen; Bd. VIII, Heft 1 und 2 der Ahrens'schen Sammlung.