

Hier ist aber gerade durch physikalisch-chemische Methoden eine viel grössere Sicherheit erzielt worden, als die rein chemischen Methoden bieten konnten. Ich brauche ja nur auf die Desmotropiefälle hinzuweisen, welchen das Phänomen der Pseudosäuren und Pseudobasen zu Grunde liegt. Hier hat gerade die Anwendung der Ionentheorie eine Klärung unserer Ansichten über die Constitution der einzelnen Modificationen herbeigeführt, wie es auf rein chemischem Wege selten möglich ist.

Christiania, im Februar 1905.

193. Heinrich Goldschmidt und Oscar Löw-Beer:
Zur Kenntniss der Oxyazoverbindungen¹⁾.

[Mitgetheilt von H. Goldschmidt.]

(Eingeg. am 16. Februar 1905; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

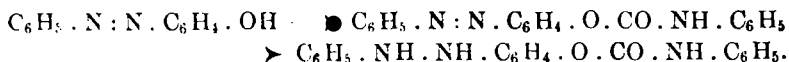
Vorliegende Arbeit ist schon vor längerer Zeit (Sommersemester 1900 und Wintersemester 1901) im Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt worden. Durch meine Uebersiedelung nach Christiania konnte sie nicht bis zu dem von mir gewünschten Abschluss gebracht werden, und später hatte ich, durch andere Arbeiten in Anspruch genommen, keine Gelegenheit zur Vollendung derselben. Da aber in

cyanat und von Essigsäureanhydrid, die in verschiedenen Lösungsmitteln erfolgen, gaben übereinstimmende Resultate. Die Spaltung durch Salzsäure in der Kälte, die zu der entgegengesetzten Formel führt, wie die Cyanatreaction und auf die Hr. Dimroth grösseres Gewicht legt, scheint mir weniger Beweiskraft zu haben. Hier ist ja immer eine Chlorwasserstoffaddition möglich, wenn auch bei Anwendung von verdünnter Säure offenbar nur wenig von dem Anlagerungsproduct entstehen kann. Hat aber das Anlagerungsproduct unter den Versuchsbedingungen eine sehr grosse Zersetzungsgeschwindigkeit im Verhältniss zu dem ursprünglichen Körper, so verläuft die Zersetzung so, wie wenn nur dieses Additionsproduct vorhanden wäre. Bei höherer Temperatur kann dagegen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazoaminokörpers selbst einen erheblichen Werth erhalten, während durch die stärker werdende Hydrolyse die Concentration des Additionsproductes abnimmt, sodass seine Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht im gleichen Umfange fortschreitet. So wäre es verständlich, warum die Zersetzung durch Säuren bei höherer Temperatur im doppelten Sinne verläuft. Bei derartigen Fragen sollte man niemals die Reaktionskinetik ansser Acht lassen.

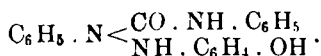
¹⁾ Nach der Dissertation des Dr. O. Löw-Beer »Studien über die Constitution der Oxyazokörper« Heidelberg 1901.

der letzten Zeit ¹⁾ die Constitution der Oxyazokörper mehrfach wieder Gegenstand der Discussion war, möchte ich die von uns erhaltenen Resultate nicht länger zurückhalten.

Ich habe in der ersten, mit Yngve Rosell ²⁾ ausgeführten Untersuchung über Oxyazokörper die Ansicht ausgesprochen, die *p*-Verbindungen seien wahre Phenole, die *o*-Verbindungen schienen mir infolge ihres abweichenden Verhaltens Chinoderivate zu sein. Die *p*-Verbindungen vereinigten sich nämlich mit Phenylisocyanat beim Erhitzen in Benzollösung zu Carbanilidderivaten, die, mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt, Hydrazokörper gaben, welche in Alkalien unlöslich waren:

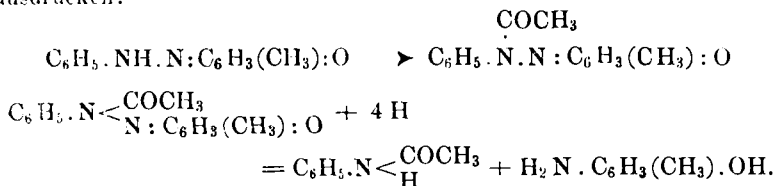


Wäre der Eingriff des Isocyanats am Stickstoff erfolgt, wie es die Chinonformel verlangt, so hätte das Reductionsproduct phenolartige Constitution haben müssen:



Die *o*-Oxyazokörper konnte ich damals nicht zur Vereinigung mit Phenylisocyanat bringen, da ich, was ich heute als unzweckmässig erkenne, die Reaction in Benzollösung und bei höherer Temperatur erzwingen wollte. Das negative Resultat schien mir auf eine andere Constitution der *o*-Verbindungen zu deuten, und ich glaubte berechtigt zu sein, sie als Chinonabkömmlinge zu betrachten.

Später habe ich in Gemeinschaft mit Brubacher ³⁾ gefunden, dass manche Acylderivate von *o*-Oxyazokörpern bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in *o*-Aminophenole und Anilide zerfallen. So gab z. B. Acetylbenzolazo-*p*-kresol bei dieser Reaction 3-Amino-*p*-kresol und Acetanilid. Dies schien mir ein unzweideutiger Beweis für die Chinonnatur des Azokörpers, wie sie folgende Formeln ausdrücken:



¹⁾ P. Jacobson und F. Hönigsberger, diese Berichte 36, 4093 [1903]; W. Borsche, Ann. d. Chem. 334, 143.

²⁾ Diese Berichte 23, 487 [1980]. ³⁾ Diese Berichte 24, 2300 [1891].

Andere Acylverbindungen der *o*-Reihe, so z. B. die der oben erwähnten Acetylverbindung entsprechende Benzoylverbindung, verhielten sich bei der Reduction anders. Sie gaben nämlich Hydrazoverbindungen, die in Alkalien unlöslich waren, wie das oben erwähnte Carbanilidohydrazobenzol, und in derselben Weise verhielten sich sämtliche untersuchten Acetyl- und Benzoyl-Derivate von *p*-Oxyazoverbindungen. Da man es nun als äusserst unwahrscheinlich betrachten musste, dass die Acetyl- und die Benzoyl-Verbindung desselben *o*-Oxyazokörpers verschieden constituirt sein sollten, die Benzoylverbindung sich aber gerade so verhielt wie die Acylderivate der *p*-Reihe, so zog ich daraus den Schluss, alle Oxyazoverbindungen seien Derivate entweder eines *p*- oder eines *o*-Chinons. Die Unlöslichkeit der entsprechenden Hydrazoverbindungen in Alkalien schien mir gegen die erwähnten Argumente nicht ausschlaggebend zu sein. In einer späteren Arbeit mit A. Pollak ¹⁾, der letzten, in der ich mich mit der Constitution der Oxyazokörper beschäftigte, habe ich eine derartige Formulierung consequent durchgeführt.

McPherson's ²⁾ Arbeiten über die Nichtidentität des Benzoyloxyazobenzols und der Benzoylverbindung des Chinonphenylhydrazons haben mich später davon überzeugt, dass die Formulierung des Oxyazobenzols als Chinonphenylhydrazon unrichtig sein musste. Ich schloss mich der Ansicht an, die bis in die neueste Zeit die meisten Chemiker theilten, dass die *p*-Oxyazokörper richtige Azokörper, die *o*-Oxyazokörper Hydrazone von *o*-Chinonen seien. Die Auffassung der *o*-Verbindungen schien namentlich durch McPherson's ³⁾ Synthese des Benzoylbenzolato- β -naphthols aus α -Benzoylphenylhydrazin und β -Naphthochinon gestützt zu werden.

Die neuen Versuche, die Hr. Dr. Löw-Beer auf meine Veranlassung anstellte, gingen von einer erneuten Prüfung der Reaktionsfähigkeit des Phenylisocyanats mit *o*-Oxyazokörpern aus. Eingedenk der Ueberlegung, dass Verdünnung und hohe Temperatur die Dissociation eines Carbanilidoproductes in seine Componenten begünstigen, grössere Concentration der reagirenden Stoffe der Bildung des Additionsproductes vortheilhaft sein muss ⁴⁾, liessen wir zunächst festes *p*-Oxyazobenzol mit Phenylisocyanat bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken. Es zeigte sich, dass sich dabei das Carbanilidoxyazobenzol in guter Ausbeute bildete. Ebenso verhielten sich *p*-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1324 [1892].

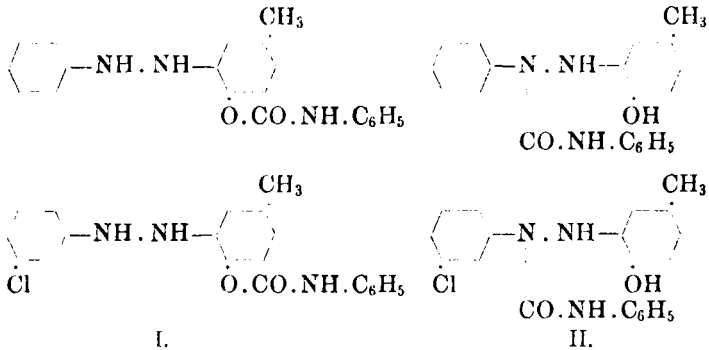
²⁾ Diese Berichte 28, 2414 [1895]; Am. chem. Journ. 22, 364.

³⁾ Am. chem. Journ. 22, 380.

⁴⁾ Goldschmidt u. Meissler, diese Berichte 23, 261 [1890]; W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 198.

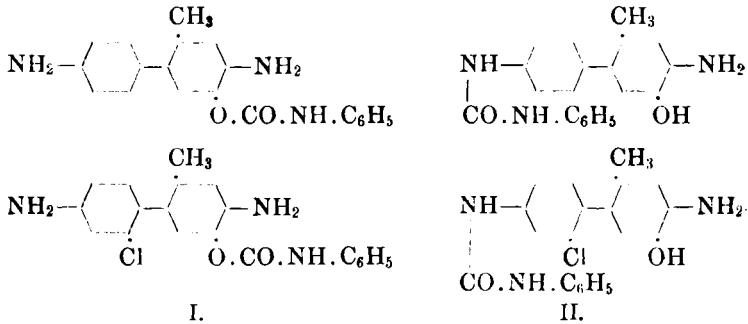
und *o*-Tolylisocyanat. Darauf wurde als erster Repräsentant der *o*-Reihe Benzolazo-*p*-kresol und Phenylisocyanat zusammengebracht. Nach längerer Einwirkung bildete sich tatsächlich das bei den früheren Arbeiten vergeblich gesuchte Carbanilidoprodukt. Dieses liess sich durch Zinkstaub und Essigsäure in eine Hydrazoverbindung überführen, die in Alkali unlöslich war. Ebenso gelang es, die Vereinigung von Phenylisocyanat mit *p*-Toluolazo-*p*-kresol zu bewirken, und besonders leicht erfolgte die Bildung eines Carbanilidoproductes bei *m*-Chlorbenzolazo-*p*-kresol. Auch die Carbanilidoproducte aus den letztgenannten zwei Azokörpern liessen sich glatt zu alkaliumlöslichen Hydrazokörpern reduciren. Es zeigte sich also, dass der früher angenommene Unterschied in der Reactionsfähigkeit der *p*- und der *o*-Oxyazoverbindungen tatsächlich nicht existirt. Allerdings ist nun noch etwas zu berücksichtigen, ob nämlich die Einwirkung des Isocyanats von selbst erfolgt ist, oder ob auch hier die von Dieckmann¹⁾ beobachtete eigenthümliche Reactionsbeschleunigung durch Spuren von alkalischen Substanzen vorliegt. Das lässt sich jetzt natürlich nicht mehr entscheiden. Thatsache ist aber, dass sowohl *p*- wie *o*-Oxyazokörper Carbanilidoderivate geben, die sich bei der Reduction ganz gleichartig verhalten.

Die Hydrirungsproducte zweier der dargestellten Carbanilidoderivate der Ortho-Reihe besitzen die constitutionelle Eigenthümlichkeit, dass in ihnen auf jeden Fall, wo man sich auch den Angriffspunkt für das Isocyanat denkt, zwei durch die Gruppe —NH.NH— verknüpfte Benzolreste enthalten sind, in denen die Para-Stelle unbesetzt ist. Es sind dies die Derivate des Benzolazo-*p*-kresols und *m*-Chlorbenzolazo-*p*-kresols. Je nachdem, ob man von der Phenol- oder der Chinon-Formel ausgeht, müssen den betreffenden Hydrazokörpern folgende Formeln zukommen:



¹⁾ Diese Berichte 37, 4627 [1904].

Derartige Verbindungen müssen sich glatt in Benzidinderivate umlagern lassen, und die Isomerisierung erfolgt in der That sehr leicht und nahezu quantitativ, wenn man die alkoholische Lösung der Hydrazokörper mit etwas concentrirter Salzsäure einige Stunden stehen lässt. Die Benzidine sind dann zu formuliren:



Die durch die Salzsäureeinwirkung gewonnenen Producte erwiesen sich ebenso wie ihre Ausgangskörper als völlig unlöslich in Alkalien, was gegen Formulirung II spricht, nach welcher ein Aminophenol des Diphenyls mit freiem Hydroxyl vorliegen sollte. Hingegen traten alkalilösliche Körper unter gleichzeitiger Anilinabspaltung auf, als die basischen Umwandlungsproducte mit Natronlauge erwärmt wurden. Die nähere Untersuchung dieser alkalilöslichen Substanzen musste leider unterbleiben, da wir, wie oben erwähnt, im Frühling 1901 die Arbeit abbrechen mussten. Wir konnten nur constatiren, dass das Reactionsproduct sowohl in verdünnter Salzsäure als in Natronlauge löslich war, und dass es aus letzterer Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt werden konnte, was auf ein Aminophenol deutet. Das Auftreten des Phenolcharakters erst nach der Anilinabspaltung weist deutlich auf die Formulirung I hin.

Ein anderes Argument, das dafür spricht, ist folgendes: Die unter I gegebenen Formeln der Benzidinderivate enthalten zwei Aminogruppen, während die Formeln II nur eine einzige aufweisen. Die leichte Bildung eines Salzes mit zwei Mol. einer einbasischen Säure würde daher Formulirung I wahrscheinlich machen. Nun zeigte es sich bei der Darstellung der vom Benzolazo-*p*-kresol derivirenden Base aus der Hydrazoverbindung, dass sich aus der alkoholisch-salzsäuren Lösung, in der die Isomerisierung verlief, eine Krystallmasse ausschied, die sich als ein salzsaures Salz der Benzidinverbindung erwies und die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3O_2, 2HCl$ besass. Formulirung II lässt die Benzidinverbindung als einen substituirten Harnstoff erscheinen. Bei einem solchen wäre die Bildung eines Salzes

mit 1 Mol. Salzsäure verständlich, nicht aber eines solchen mit zwei Molekülen in einem wasserhaltigen Lösungsmittel. Es ist ja durch die Untersuchung Walker's¹⁾ bekannt, wie schwache basische Eigenschaften selbst der einfachste Harnstoff besitzt.

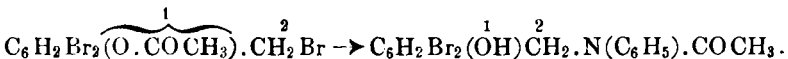
So sind eine Reihe von Beobachtungen gemacht worden, wonach die eben erwähnten Carbanilidoderivate der *o*-Oxyazokörper als Phenylcarbaminsäureester phenolartiger Verbindungen anzusehen wären. Die einfachste Annahme wäre dann, dass auch die Ausgangsstoffe, die *o*-Oxyazokörper, phenolartig constituirt wären. Dieser Ansicht, welche die Rückkehr zu der alten Anschauung bedeutet, nach der alle Oxyazokörper, sowohl die der *o*- wie der *p*-Reihe, gleich constituirt und die Phenole der Azoverbindungen wären, scheinen nun eine ganze Anzahl von Thatsachen entgegenzustehen.

Zunächst wäre die oben erwähnte Beobachtung von Goldschmidt und Brubacher zu erwähnen, wonach eine ganze Reihe von Acylderivaten der *o*-Oxyazokörper bei der Reduction in Aminophenole und Anilide zerfallen. Aber schon zu der Zeit, als die hier mitgetheilten Versuche ausgeführt wurden (1901), war es bekannt, dass am Sauerstoff acyilirte Verbindungen, in welche in der Ortho-Stellung zum Sauerstoff Amino- und Imino-Gruppen eintreten, grosse Neigung zeigen, in *N*-Acylverbindungen überzugehen. So hatte W. Böttcher²⁾ aus Benzoyl-*o*-nitrophenol das Benzoylamidophenol,

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}\cdot\overset{1}{\text{CO}}\cdot\overset{2}{\text{C}_6\text{H}_5}$, erhalten. Einhorn³⁾ erhielt aus *p*-Benzoyloxy-*m*-nitrobenzoesäuremethyl ester durch Reduction *p*-Oxy-*m*-benzoylamidobenzoesäureester. Ransom⁴⁾ fand, dass *o*-Nitrophenyläthylcarbonat bei der Reduction bei niederer Temperatur zwar in *o*-Amido-

phenyläthylcarbonat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\cdot\overset{1}{\text{O}}\cdot\overset{2}{\text{COOC}_2\text{H}_5}$, verwandelt wird, dass aber dieses schnell in das isomere *o*-Oxyphenylurethan, C_6H_4

$(\text{NH}\cdot\overset{1}{\text{COOC}_2\text{H}_5})\cdot\overset{2}{\text{OH}}$, übergeht. Nach Auwers⁵⁾ entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf die Acetylverbindung des Dibrom-*o*-oxybenzylbromids Dibrom-*o*-oxybenzylacetamid:



In der letzten Zeit sind nun noch die neuen eingehenden Studien von Auwers über Umlagerungen von *O*-Acylverbindungen in *N*-De-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 324.

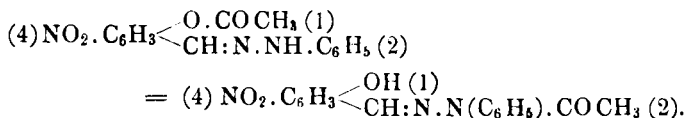
²⁾ Diese Berichte 16, 629 [1883].

³⁾ Ann. d. Chem. 34, 37.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 199 [1900].

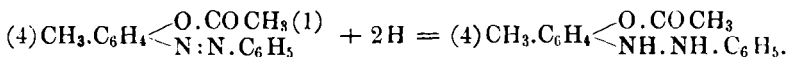
⁵⁾ Diese Berichte 33, 1923 [1900].

ivate hinzugekommen¹⁾. Besonders wichtig für den hier behandelten Fall der Reduction *O*-acylirter *o*-Oxyazokörper schienen mir aber die Arbeiten von Auwers und Bondy²⁾, sowie von Auwers und Bürger³⁾ zu sein. Nach diesen Untersuchungen gehen die *O*-Acylderivate der Phenylhydrazone von *o*-Oxyaldehyden bei geeigneter Behandlung in die isomeren *N*-Acylderivate über. So wurde z. B. die folgende Umlagerung beobachtet:

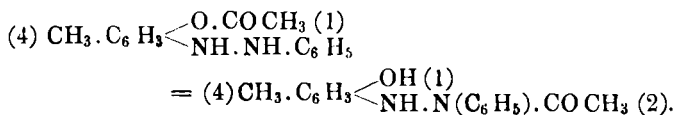


Die Acylgruppe kann also nach einem sehr entfernt stehenden Stickstoffatom der orthoständigen Seitenkette wandern.

Aehnlich kann man sich die Spaltung mancher Acylverbindungen der *o*-Oxyazokörper vorstellen. Wenn z. B. das Acetylbenzolazo-*p*-kresol in Acetanilid und Aminokresol zerfällt, so kann man annehmen, dass zunächst intermediär ein Hydrazokörper entsteht⁴⁾:



Darin wandert mit grosser Geschwindigkeit die Acetylgruppe vom Sauerstoff zum zweiten NH-Stickstoff:



Nun scheinen Oxyhydrazokörper der *o*- und *p*-Reihe äusserst leicht weiter reducirt zu werden, während ja das *m*-Oxyhydrazobenzol nach P. Jacobson und F. Hönigsberger⁵⁾ beständig ist. Wie bekannt, liessen sich die betreffenden Hydrazoderivate der *o*- und *p*-Oxyazokörper überhaupt noch nicht fassen; bei der Einwirkung von Reductionsmitteln wurden stets die Endproducte der Reduction, zwei Aminoderivate, erhalten. Es soll damit nicht geaggt sein, dass sich die Hydrazoverbindungen überhaupt nicht bilden, intermediär scheinen sie, wie reactionskinetische Untersuchungen andeuten, aufzutreten. Aber jedenfalls ist die Reductionsgeschwindigkeit derselben

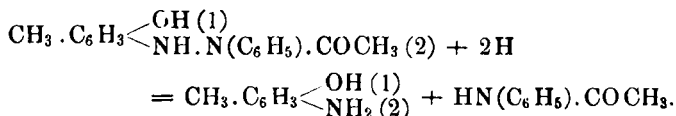
¹⁾ Ann. d. Chem. 332, 159 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 37, 3915 [1904].

³⁾ Diese Berichte 37, 3929 [1904].

⁴⁾ Die Bildung eines Hydrazokörpers ist schon von Goldschmidt und Brubacher (diese Berichte 24, 2304 [1891]) bei der Reduction von Acetylbenzolazo-*p*-kresol mit Natriumamalgam und Essigsäure beobachtet worden.

⁵⁾ Diese Berichte 36, 4112 [1903].

ganz erheblich grösser als die aller übrigen Hydrazokörper. So wird also auch das *N*-Acetylbenzolhydrazo-*p*-kresol rasch weiter reduziert werden:



Bei einigen Acyl-*o*-oxyazokörpern liess sich die intermediäre Bildung eines *O*-Acylhydrazokörpers bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure nachweisen. So haben z. B. Goldschmidt und Pollak¹⁾ beobachtet, dass die Acetylverbindung des *p*-Chlorbenzoloazo-*p*-kresols erst in die alkaliunlösliche Hydrazoverbindung übergeht, die bei längerer Einwirkung des Reductionsmittels die Spaltung in *p*-Chloracetanilid und Aminokresol erleidet. Der Spaltung muss die Umlagerung in das *N*-Derivat vorangehen, die in diesem Fall unter den angewandten Versuchsbedingungen langsam vor sich zu gehen scheint.

Noch bei anderen Acylderivaten der *o*-Oxyazokörper, wie z. B. beim Benzoyl-Benzolazo-*p*-kresol, den hier beschriebenen Carbanilidoverbindungen und anderen mehr, ist die Spaltung überhaupt bisher nicht möglich gewesen. Hier dürfte die Umwandlung von *O*- in *N*-Verbindungen äusserst langsam vor sich gehen. Es wäre vielleicht von Interesse, hier die Methoden, die Auwers l. c. für die analoge Umwandlung bei den Acylderivaten der *o*-Oxyaldehydohydrazone angiebt, anzuwenden.

Man könnte gegenüber diesem Versuch, die Spaltung der Acyl-*o*-oxyazokörper in Aminophenole und acylierte Basen unter der Annahme, dass *O*-Acylverbindungen vorliegen, zu erklären, einwenden, dass es auffallend wäre, dass die Acylgruppe gerade an das entferntere Stickstoffatom wandern sollte. Es scheint indessen, dass eine solche Wanderung auch an das nähere Stickstoffatom der Hydrazogruppe erfolgen kann. Meldola²⁾ hat beobachtet, dass z. B. bei der Reduction des Acetyl-*p*-Toluolazo- β -naphthols neben Acet-*p*-toluid auch Acetamido- β -naphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\beta) \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3(\alpha)$, entsteht.

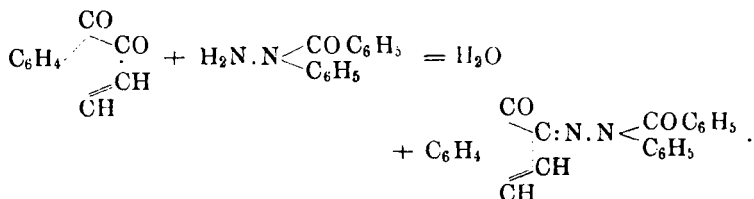
Von weiteren Gründen für die Hydrazonformel der *o*-Oxyazokörper sollen noch die bekannten kryoskopischen Versuche von Auwers und seinen Mitarbeitern angeführt werden. Auwers und Orton³⁾ haben gezeigt, dass die *p*-Oxyazokörper bis in die kleinsten Details dieselben kryoskopischen Anomalien zeigen wie Phenole, und

¹⁾ Diese Berichte 25, 1327 [1892]. ²⁾ Journ. chem. Soc. 63, 923 [1893].

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chemie 21, 355.

später wiesen Auwers und Mann¹⁾ nach, dass zwischen den *p*-Oxyazokörpern und Verbindungen von unzweifelhafter Hydrazonnatur grosse Unterschiede in kryoskopischer Hinsicht bestehen. Für die *o*-Oxyazoverbindungen hat es sich ergeben, dass auch sie ein von den Phenolen ganz abweichendes Verhalten aufweisen, was die Hydrazonnatur derselben plausibel macht. Aber man muss doch stets die Reservation machen, die Auwers selbst hervorhebt, »dass nämlich die bisher auf kryoskopischem Gebiet erkannten Gesetzmässigkeiten zur Zeit noch rein empirischer Natur sind, da man die Ursache, auf der diese Gesetzmässigkeiten beruhen, noch nicht kennt.«

Eines der hauptsächlichsten Argumente für die chinoide Natur der *o*-Oxyazokörper ist die Beobachtung von Mc Pherson (l. c.), dass man zu demselben Product gelangt, ob man β -Naphthochinon- β -Phenylhydrazon benzoylirt oder ob man auf β -Naphthochinon α -Benzoylphenylhydrazin einwirken lässt. Letztere Synthese scheint unbedingt für die Hydrazonformel zu sprechen, denn sie sollte bestimmt nach der Gleichung zu verlaufen:



Wir haben die Versuche Mc Pherson's wiederholt und vollständige Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Benzoylkörper gefunden. Als wir aber diese mit Zinkstaub und Essigsäure zu reduciren versuchten, erhielten wir nicht, wie nach obiger Constitutionsformel und nach der Reduction des Chinon-benzoylphenylhydrazons zu erwarten war, Benzanilid und β -Amino- α naphthol, sondern es entstand eine Hydrazoverbindung, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$, die sich gerade so verhielt wie die Hydrazoderivate der oben beschriebenen Carbanilidoxyazoverbindungen oder des Benzoylbenzozazo-*p*-kresols oder endlich die Hydrazoverbindungen der Acyl-*p*-oxyazokörper. Die Substanz war in Alkalien unlöslich, beim Erwärmen mit solchen trat Abspaltung des Benzoylrestes und Regenerirung des Oxyazokörpers durch Luftoxydation ein. Nach dem über die Umlagerungen der Carbanilidohydrazokörper Mitgetheilten müsste einer Verbindung von solchen Eigenschaften die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{CO C}_6\text{H}_5 (\alpha) \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 (\beta) \end{array}$ zugeschrieben werden, und das ursprüngliche Benzoylderivat wäre dann $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 (\alpha) \\ \diagdown \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 (\beta) \end{array}$.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1302 (1900).

Dass aber ein derartiger Körper aus β -Naphthochinon und α -Benzoylphenylhydrazin entstehen soll, ist nur unter Annahme einer Wanderung der Benzoylgruppe von Stickstoff an Sauerstoff möglich. Dies ist etwas Ungewöhnliches; aber immerhin dürfte dies noch mehr für sich haben als die zweite mögliche Annahme, dass erst bei der Reduction diese Wanderung von Stickstoff zu Sauerstoff erfolgte, denn bei den oben erwähnten Umlagerungen der Acylverbindungen bei Reductionsvorgängen wird regelmässig der umgekehrte Weg bevorzugt. In Mc Pherson's Arbeit findet sich übrigens ein Passus (S. 381), der vielleicht auf eine solche Umlagerung deuten könnte. Bei der Einwirkung von α Benzoylphenylhydrazinsulfat auf β -Naphthochinon in der Kälte (0°) soll sich nämlich ein gelber Niederschlag ausscheiden, der sich schnell in eine theerige Masse umwandelt. Die oben erwähnte Benzoylverbindung wird hingegen beim Arbeiten in der Wärme erhalten. Es wäre vielleicht möglich, dass der in der Kälte entstehende unbeständige Körper die wahre *N*-Benzoylverbindung wäre.

Als Ergebniss der hier mitgetheilten Versuche, die leider nicht so weit geführt werden konnten wie beabsichtigt, scheint nun hervorzugehen, dass die einst von mir so eifrig behauptete Zugehörigkeit der Oxyazokörper zu den Hydrazonen erheblich an Wahrscheinlichkeit verloren hat. War es schon nach Mc Pherson's erster Mittheilung l. c. unzweifelhaft geworden, dass die alte Auffassung der Oxyazokörper für die Para-Reihe richtig war, so scheinen nun auch die Gründe für die Hydrazonformel der *o*-Oxyazokörper an Beweiskraft zu verlieren. Und was für die Oxyazokörper gilt, das gilt auch für die Amidoazokörper. Auch hier dürfte die Rückkehr zur alten Auffassung das Richtige sein.

Experimenteller Theil.

a) *p*-Oxy-azobenzol und Isocyanat.

Die von Goldschmidt und Rosell in der Wärme bei Anwesenheit von Benzol untersuchte Einwirkung von Oxyazobenzol und Phenylisocyanat geht auch in der Kälte ohne Anwendung eines Lösungsmittels vor sich. 2 g des Oxyazokörpers wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge des Isocyanats in Röhren eingeschmolzen. Man bemerkt bald eine Farbenveränderung. Ist diese durch die ganze Masse fortgeschritten, was meist nach einigen Tagen der Fall ist, so wird der nahezu festgewordene Röhreninhalt auf einem Thonteller abgepresst und dann mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. So wurden schöne gelbe Nadeln erhalten, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind und bei 157° schmelzen. Früher wurde der

Schmp. 149^o angegeben. Die Verbindung, das Carbanilido-*p*-oxyazobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_3$, wurde analysirt.

0.1983 g Sbst.: 22.9 ccm N (18^o, 755 mm).

$C_{19}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 13.28. Gef. N 13.25.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung entstand das schon früher beschriebene Carbanilido-*p*-oxyhydrazobenzol, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_5$, das, aus Benzol umkrystallisirt, bei 156^o schmolz.

Carbo-*p*-toluido-*p*-oxyazobenzol, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3(p)$, wurde in ähnlicher Weise aus Oxyazobenzol und *p*-Tolylisocyanat¹⁾ bereitet. Die Einwirkung war erst nach zwei Wochen vollständig. Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper bildete gelbe Blättchen vom Schmp. 170.5^o. Die Löslichkeitsverhältnisse waren ähnlich denjenigen der Carbanilidoverbindung.

0.175 g Sbst.: 0.4639 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.158 g Sbst.: 18.2 ccm N (23.5^o, 758.5 mm).

$C_{20}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 72.51, H 5.13, N 12.69.

Gef. » 72.29, » 5.32, » 12.87.

Das in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure bereitete Reductionsproduct, das Carbo-*p*-toluido-*p*-oxyhydrazobenzol, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3(p)$, krystallisirte aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in kleinen, farblosen, säulenförmigen Nadeln, die in kaltem Alkali unlöslich waren und bei 171^o unter Gelbfärbung schmolzen.

0.1744 g Sbst.: 0.4701 g CO₂, 0.09452 g H₂O.

$C_{20}H_{19}N_3O_2$. Ber. C 72.07, H 5.71.

Gef. » 72.32, » 5.92.

Carbo-*o*-toluido-*p*-oxyazobenzol wurde in ähnlicher Weise unter Anwendung von *o*-Tolylisocyanat bereitet und brauchte ungefähr dieselbe Zeit zu seiner Entstehung wie die *p*-Verbindung. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, feine gelbe Nadelchen vom Schmp. 152^o.

0.1644 g Sbst.: 0.4375 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1519 g Sbst.: 17.2 ccm N (20^o, 750 mm).

$C_{20}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 72.51, H 5.13, N 12.69.

Gef. » 72.58, » 5.26, » 12.78.

Das Reductionsproduct, Carbo-*o*-toluido-*p*-oxyhydrazobenzol, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3(o)$, krystallisirt

¹⁾ Das *p*-Tolylisocyanat und *o*-Tolylisocyanat wurden in der von Goldschmidt und Zanoli (diese Berichte 25, 2578, [1892]) angegebenen Art bereitet. Das von uns benutzte Phenylisocyanat war von Kahlbaum bezogen.

in farblosen Nadeln, die bei 150° unter Gelbfärbung schmelzen und in Alkali unlöslich sind.

0.1600 g Sbst.: 0.4282 g CO₂, 0.0853 g H₂O.

C₂₀H₁₉N₃O₂. Ber. C 72.07, H 5.71.

Gef. » 72.52, » 5.80.

Auch Aethylisocyanat scheint bei längerer Einwirkung mit Oxyazobenzol zu reagiren, doch wurde das Reactionsproduct nicht näher untersucht.

b) *o*-Oxy-azokörper und Phenylisocyanat.

Benzolazo-*p*-kresol reagirt mit dem Isocyanat sehr langsam, erst nach mehreren Wochen war die Bildung eines Carbanilidoderivates in grösserer Menge erfolgt. Es gelang nicht, das Carbanilidobenzolazo-*p*-kresol, (3) C₆H₅.N:N.C₆H₃(CH₃(1)).O.CO.NH.C₆H₅(4), aus dem Reactionsproducte rein zu erhalten; denn will man die Substanz aus heissem Benzol umkrystallisiren, so tritt Spaltung in die Componenten ein, was sich durch Auftreten von Isocyanatgeruch zu erkennen giebt¹⁾. Eine kleine Menge anscheinend reiner Verbindung wurde durch Oxydation der ätherischen Lösung des Hydrazokörpers mit Quecksilberoxyd gewonnen. So wurden orangerothe Nadeln vom Schmp. 139° erhalten.

Wird das Rohproduct in viel kaltem Alkohol gelöst und die Lösung mit Zinkstaub und etwas Essigsäure behandelt, so scheidet sich beim Eingiessen in Wasser die Hydrazoverbindung als leicht oxydabler Niederschlag aus. Aus Benzol und Ligroin krystallisirt das Carbanilidobenzolhydrazo-*p*-kresol, (3) C₆H₅.NH.NH.C₆H₃(CH₃(1)).O.CO.NH.C₆H₅(4), in farblosen, drusenförmig angeordneten Nadeln aus, die bei 157° unter Rothgelbfärbung schmelzen und in kalten Alkalien unlöslich sind.

0.1799 g Sbst.: 0.4762 g CO₂, 0.1072 g H₂O. — 0.1759 g Sbst.: 0.462 g CO₂, 0.0969 g H₂O. — 0.1577 g Sbst.: 17.1 ccm N (19°, 758 mm).

C₂₀H₁₉N₃O₂. Ber. C 72.07, H 5.70, N 12.67.

Gef. » 72.25, 71.63, » 6.62, 6.12, » 12.40.

p-Toluolazo-*p*-kresol reagirt mit Phenylisocyanat sehr langsam in der Kälte. Man kann aber in diesem Falle die Reaction beschleunigen, indem man die eingeschmolzene Mischung der zwei Stoffe auf 100° erwärmt. Die vom überschüssigen Isocyanat durch Abpressen befreite Reactionsmasse schmilzt bei 123°; nach dem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroin erhält man

¹⁾ Dies erklärt, warum bei den früheren, in Benzollösung und bei höherer Temperatur ausgeführten Versuchen das Carbanilidoprodukt nicht entstand.

das Carbanilido-*p*-toluolazo-*p*-kresol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, hell orangegelbe Nadeln vom Schmp. 124° . Der Körper ist in Alkohol leicht, in Benzol schwerer löslich.

0.1796 g Sbst.: 0.4815 g CO_2 , 0.0905 g H_2O . — 0.1515 g Sbst.: 15.6 ccm N (14° , 748.5 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 73.05, H 5.51, N 12.17.

Gef. » 73.12, » 5.59, » 11.93.

Die Reduction zum Hydrazokörper bietet wegen der Schwerlöslichkeit desselben einige Schwierigkeiten. Man löst die Azoverbindung in kleinen Parteen in kaltem Alkohol, reducirt, filtrirt vom Zinkstaub ab und kocht Letzteren, nachdem er etwas gewaschen ist, mit Alkohol aus, wodurch noch erhebliche Mengen Hydrazokörper gewonnen werden. Das Carbanilido-*p*-toluolhydroazo-*p*-kresol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, krystallisirt aus Alkohol oder Benzol und Ligroin in weissen Nadeln vom Schmp. 165° .

0.169 g Sbst.: 0.4500 g CO_2 , 0.0393 g H_2O . — 0.1432 g Sbst.: 14.4 ccm N (12° , 761 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 72.62, H 6.05, N 12.10.

Gef. » 72.62, » 6.52, » 11.95.

m-Chlorbenzolazo-*p*-kresol reagirt schon in der Kälte sehr leicht mit Isocyanat. Nach 24 Stunden ist die Reaction beendet. Das Carbanilido-*m*-chlorbenzolazo-*p*-kresol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, stellt, aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt, feine, orangerothe Nadeln vom Schmp. 135 — 136° vor und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2062 g Sbst.: 0.1055 g AgCl. — 0.170 g Sbst.: 14.4 ccm N (17.3° , 755.5 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Ber. Cl 9.71, N 11.49.

Gef. » 10.18, » 11.58.

Die Reduction zum Carbanilido-*m*-chlorbenzolhydroazo-*p*-kresol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, geht leicht vor sich. Der Körper krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 140° . Er ist in kaltem Alkali unlöslich.

0.2067 g Sbst.: 0.0795 g AgCl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$. Ber. Cl 9.65. Gef. Cl 9.48.

c) Umlagerung der Hydrazoverbindungen der Ortho-Reihe in Benzidinbasen.

Base aus Carbanilido-benzolhydroazo-*p*-kresol.

Der Hydrazokörper wurde in kaltem Alkohol gelöst, worauf etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt wurde. Nach mehrstündigem Stehen wird in Wasser gegossen, wobei mitunter eine Trübung ent-

steht, die aber, wenn die Umlagerung vollständig ist, auf Mehrzusatz von Salzsäure zum grössten Theil verschwinden muss. Nach dem Abfiltriren des Ungelösten wird die mit Eis gekühlte Lösung mit Ammoniak neutralisirt. Der Schmelzpunkt der direct ausgefällten Base liegt bei 107°. Sie enthält, wie auch die anderen, auf ähnliche Weise erhaltenen Basen, Krystallwasser, das bei längerem Trocknen bei 80° fortgeht. Der Schmelzpunkt der getrockneten Base liegt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 143–145°.

0.1839 g Sbst.: 0.486 g CO₂, 0.0983 g H₂O. — 0.168 g Sbst.: 18.9 ccm N (20°, 750 mm).

C₂₀H₁₉N₃O₂. Ber. C 72.97, H 5.70, N 12.67.
Gef. » 72.07, » 5.94, » 12.77.

Die Verbindung war leicht löslich in Säuren, unlöslich in kalten Alkalien.

Wurde bei der Umlagerung der Hydrazoverbindung eine grössere Salzsäuremenge angewandt, so schied sich aus der alkoholischen Flüssigkeit ein salzsaures Salz aus, das aus Alkohol in langen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 291° krystallisirte. Die acidimetrische Bestimmung der Salzsäure ergab, dass eine Verbindung C₂₀H₁₉N₃O₂, 2 HCl vorlag.

0.2549 g brauchten zur Neutralisirung 12.96 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalbaryt.

C₂₀H₁₉N₃O₂.2 HCl. Ber. HCl 18.10. Gef. HCl 18.57.

Aus dem Salz schied sich auf Ammoniakzusatz die oben beschriebene Base aus.

Beim Kochen der Base mit Natronlauge wurde Anilin in reichlicher Menge abgespalten. In der alkalischen Lösung war eine Substanz enthalten, die durch Kohlensäure ausgefällt werden konnte und sowohl in Alkalien, wie in Säuren löslich war.

Base aus Carbanilido-*m*-chlorbenzolhydrazo-*p*-kresol.

Die Base wurde in ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, erhalten. Die mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung ausgefällte Substanz wurde durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin als amorphes Pulver erhalten, das bei 70° zu schrumpfen begann und erst bei 140° unter Braunfärbung geschmolzen war. Die Base erwies sich als wasserhaltig. Nach tagelangem Trocknen über Schwefelsäure wurde das Wasser grösstentheils entfernt. Nun liess sich der Körper aus Benzol in schönen, weissen Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen bei 80° bei 134° glatt schmolzen. Von den unten mitgetheilten Analysen sind alle mit Ausnahme der zweiten Stickstoffbestimmung mit der nicht krystallisirten Substanz ausgeführt. Diese erwies sich als

verunreinigt mit 0.577 pCt. anorganischer Substanz, die in Abzug gebracht ist.

0.1973 g Sbst.: 0.0753 g AgCl. — 0.2068 g Sbst.: 0.495 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 14.3 ccm N (15°, 760.5 mm). — 0.1911 g kryst. Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 751 mm).

C₂₀H₁₆ClN₃O₂ Ber. Cl 9.65, C 65.69, H 4.93, N 11.50.

Gef. » 9.43, » 65.28, » 5.01, » 11.07, 11.13.

Wird die Substanz mit Natronlauge gekocht, so geht mit den Wasserdämpfen Anilin fort, während aus der alkalischen Flüssigkeit wieder ein sowohl in Alkalien, wie in Säuren löslicher Körper abgeschieden werden kann. Noch sei bemerkt, dass mit den Wasserdämpfen auch eine kleine Menge eines in langen, gelblichen Nadeln krystallisirenden Stoffes übergang, der in Säuren, nicht aber in Alkalien löslich war. Seine Untersuchung musste leider noch unterbleiben.

d) Die Reduction des Benzoylderivats des β -Naphthochinon-phenylhydrazons.

β -Naphthochinon wurde nach der Vorschrift von Zincke und Bindewald¹⁾ mit Phenylhydrazin behandelt. Das so erhaltene β -Naphthochinonphenylhydrazon oder β -Benzolazo- α -naphthol wurde in der Weise in die Benzoylverbindung verwandelt, dass es mit überschüssigem Benzoylchlorid längere Zeit schwach gekocht wurde. Dann wurde in Wasser gegossen und die entstandene Benzoessäure durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der Rückstand wurde mit heissem Weingeist aufgenommen, das sich daraus abscheidende, gelbe Krystallpulver aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt. So wurden schöne, gelbe Nadeln erhalten, die bei 191° schmolzen, wie es McPherson²⁾ angiebt. Zu genau demselben Körper gelangten wir, indem wir nach McPherson's Vorschrift β -Naphthochinon in alkoholischer Lösung mit schwefelsaurem α -Benzoylphenylhydrazin kochten. Der Schmelzpunkt des gereinigten Reactionsproductes lag bei 190—191°; im Aussehen und in dem sonstigen Verhalten glich das so erhaltene Benzoylderivat gleichfalls dem mittels Benzoylchlorid dargestellten. Wird die kalte, alkoholische Lösung des auf die eine oder die andere Art bereiteten Benzoylderivats mit Zinkstaub und etwas Essigsäure reducirt und die filtrirte Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus. Dieser sollte, wenn McPherson's Anschauungen über die Constitution des Benzoylkörpers richtig waren, Benzanilid sein. Die durch Umkrystallisiren des Niederschlags aus Benzol und Ligroin erhaltenen feinen, farblosen Nadeln schmolzen

¹⁾ Diese Berichte 17, 3026 [1884].

²⁾ Amer. Chem. Journ. 22, 381 [1900].

aber bei 170° unter gleichzeitiger Rothfärbung und zeigten alle Eigenschaften eines Hydrazokörpers. Der Körper ist in verdünnten Alkalien unlöslich. Lässt man die alkoholische Lösung, mit etwas Natronlauge versetzt, stehen, so tritt Rothfärbung ein, und in der Lösung lässt sich β -Naphthochinon-phenylhydrazon nachweisen. Die Analysen bewiesen gleichfalls das Vorliegen eines Hydrazokörpers.

0.1513 g Sbst.: 0.4336 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.1884 g Sbst.: 12.45 ccm N (18°, 760.5 mm).

C₂₃H₁₆N₂O₂. Ber. C 77.97, H 5.08, N 7.91.

Gef. » 78.11, » 5.44, » 7.64.

Der Körper verhält sich in seiner Unlöslichkeit gegen Alkali wie alle übrigen Hydrazokörper, die aus acylirten Oxyazokörpern, gleichgültig ob der Ortho- oder Para-Reihe, darstellbar waren.

Noch sei bemerkt, dass ich Hrn. stud. Axel Schiötz veranlasst habe, das Hydrirungsproduct des Benzoylbenzolazo-*p*-kresols auf seine Umlagerungsfähigkeit gegenüber Salzsäure zu untersuchen. Es zeigte sich, dass auch dieser Hydrazokörper glatt in eine Base verwandelt wird, die gleich den übrigen, hier beschriebenen Umlagerungsproducten grosse Tendenz zeigt, sich mit Wasser zu verbinden. Die nähere Untersuchung musste leider unterbleiben.

Christiania, Februar 1905.

194. Hans Rupe und Felix Speiser: Cinnamal-lävulinsäure und ihre Reductionsproducte.

(Eingegangen am 23. Februar 1905.)

Vor kurzem ist gezeigt worden, dass der Cinnamal-campher, der ein System von zwei conjugirten Doppelbindungen enthält, von Natriumamalgam in saurer Lösung vollständig, unter Sprengung beider Doppelbindungen, reducirt wird¹⁾. Es schien uns nun von Interesse zu sein, auch andere ungesättigte Ketone, mit zwei doppelten Bindungen auf der einen Seite der Ketogruppe, der Reduction zu unterwerfen; wir wählten zu diesem Zwecke zunächst die Cinnamal-lävulinsäure (I).

Erdmann²⁾ hat zuerst die Condensation von Lävulinsäure mit Benzaldehyd ausgeführt; er erhielt beim Arbeiten in saurer Lösung die β -Benzallävulinsäure; später bekamen Erlenmeyer jun.³⁾ und

¹⁾ Rupe und Frisell, diese Berichte 38, 104 [1905].

²⁾ Erdmann, diese Berichte 18, 3441 [1885].

³⁾ Erlenmeyer jun., diese Berichte 23, 74 [1890].