

Dissertationen der HHrn. Peter Hansen (Arylidenamine, Azo- und Azoxyverbindungen), John Hulme (Aldazine, Ketazine, Methoxybromzimsäure), Richard Wilke (Azo- und Azoxyketone, Zimsäureester) und Ernst Wolferts (Phenyläther, Kresol- und Naphtholderivate) beschrieben.

**198. Richard Willstätter und Hans Veraguth:
Umlagerung von Chinon-phenylhydrazonen in Oxyazo-
verbindungen.**

(XII. Mitteilung über Chinoide.)

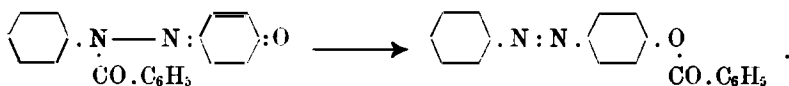
{Aus dem chemischen Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.}

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Das *p*-Oxyazobenzol und andere Oxyazokörper sind tautomer. Es ist noch nicht in einem einfachen Falle geglückt, die beiden desmotropen Formen, Chinonphenylhydrazon und Oxyazoverbindung, zu isolieren. Bei dem Fehlen der von den Strukturformeln geforderten Isomerie konnte die Anschauung von der chinoiden Natur der Azofarbstoffe Anklang finden; in den letzten Jahren hat diese Hypothese an Boden verloren¹⁾.

Die zwei möglichen Desmotropen sind in Reihen von Derivaten bekannt. Neben die längst bekannten Acylverbindungen des *p*-Oxyazobenzols hat W. McPherson²⁾ in einer schönen Untersuchung die isomeren acylierten Chinonphenylhydrazone gestellt, die bei der Einwirkung unsymmetrischer Acylphenylhydrazine auf Benzochinon entstehen. An diesen Hydrazonen McPhersons haben wir eine Beobachtung gemacht, die auf die Tautomerie des Oxyazobenzols neues Licht wirft.

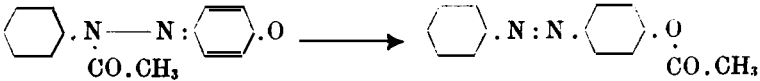
Wenn man die trockne ätherische Lösung des Chinonbenzoylphenylhydrazons mit pulverförmigem Ätzkali in der Kälte schüttelt, so wandert die Benzoylgruppe an den Sauerstoff nach dem Schema:



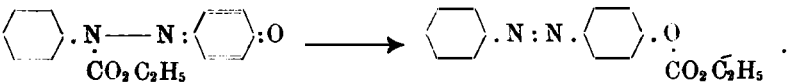
¹⁾ Vergl. H. Goldschmidt und O. Löw-Beer, diese Berichte **38**, 1098 [1905].

²⁾ Diese Berichte **28**, 2414 [1895] und Amer. Chem. Journ. **22**, 364 [1899].

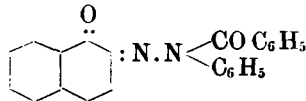
Das Acetylphenylhydrazon bleibt zwar unter solchen Bedingungen unverändert, aber beim Digerieren mit Ätzkali in siedender ätherischer Lösung lagert es sich um in Acetyloxyazobenzol:



Es handelt sich hier um eine allgemeine Reaktion. Ein Analogon der Chinonhydrazone McPhersons haben wir durch Kondensation von Chinon mit dem Phenylhydrazidoameisensäureester von H. Rupe und H. Labhardt¹⁾ dargestellt; auch die Carboxäthylgruppe in dieser Verbindung wandert an den Sauerstoff der Parastelle, und zwar langsam schon bei der Berührung der ätherischen Lösung mit trockenem Kali in der Kälte:



Eine ganz analoge Umlagerung wird bei einer Orthoverbindung schon von H. Goldschmidt und O. Löw-Beer²⁾ vermutet. Sie zeigen, daß das β -Naphthochinon-benzoylphenylhydrazon von McPherson:



bei der Reduktion nicht Benzanilid und β -Amino- α -naphthol liefert, sondern eine Hydrazoverbindung, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Das erscheint nur erklärlich unter Annahme einer Wanderung der Benzoylgruppe während der Reduktion oder wahrscheinlich schon bei der Bildung der Benzoylverbindung.

Es gibt wohl nicht viele Fälle von Umlagerungen, mit denen die hier beobachteten in Parallele zu stellen wären. Es findet dabei kein Platzwechsel einer Gruppe und eines Wasserstoffatoms statt, wie er namentlich im entgegengesetzten Sinne, vom Sauerstoff an den Stickstoff hin, öfters beschrieben worden ist, sondern einfach die Änderung des Ortes einer Gruppe zugleich mit der Verschiebung der Doppelbindungen. Die Acyle wandern wie der Wasserstoff desmotroper Verbindungen. Die Reaktion zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der Isomerisation von Isonitrilen zu Nitrilen, von Rhodanaten zu Senfölen, ferner wohl auch mit den von L. Claisen³⁾ beobachteten Umlagerungen

¹⁾ Diese Berichte **29**, 829 [1896] und **32**, 10 [1899].

²⁾ Diese Berichte **38**, 1098, 1106 [1905].

³⁾ Diese Berichte **29**, 2931 [1896]; L. Claisen und E. Haase, diese Berichte **33**, 3778 [1900].

von Isoacetophenonäthyläther und von *O*-Acylacetessigester in *C*-Alkyl- und Acylverbindungen.

Nach der Leichtigkeit, mit der die schweren Acyle in den Chinonphenylhydrazonen ihren Ort wechseln und den weiten Weg vom zweiten Stickstoffatom zum *para*-Sauerstoff wandern, ist es wahrscheinlich, daß auch das Chinonphenylhydrazon selbst große Neigung zur Umlagerung in das stabilere Oxyazobenzol zeigen wird. So spricht unsere Beobachtung entschieden gegen die Auffassung, daß im freien Oxyazobenzol das Hydrazon vorliege.

Nun wird allerdings kaum bezweifelt, daß die Salze des Oxyazobenzols Phenolate sind. Aber wenn man nach R. C. Farmer und A. Hantzsch¹⁾ annimmt, daß beim Ansäuern das Phenolat sich sofort in die chinoide Verbindung verwandelt, so sollte man wohl bei den Acylderivaten auch die Wanderung der Reste vom Sauerstoff an den Stickstoff erwarten. Dafür war beispielsweise beim Erhitzen in Eisessiglösung kein Anhalt zu finden. Und warum sollte auch das freie Oxyazobenzol eine so außerordentliche Unbeständigkeit zeigen?

Mc Pherson hat durch Hydrolyse der acylierten Chinonphenylhydrazone mit alkoholischem Kali oder konzentrierter Schwefelsäure das gewöhnliche Oxyazobenzol erhalten und daraus hinsichtlich der Konstitution der Oxyazokörper Folgerungen abgeleitet. Diese verlieren an Beweiskraft, insoweit es sich zeigt, daß eine Umlagerung in acylierte Phenole eintritt, noch ehe es zur Verseifung kommt.

Benzoyloxy-azobenzol aus Chinon-benzoylphenylhydrazon.

Das Benzoylphenylhydrazon wurde nach Mc Phersons Angaben dargestellt. Mc Pherson beschreibt zwei Krystallformen der Substanz; es sei hinzugefügt, daß sie dimorph ist. Sie bildet hellgelbe Prismen, die sich beim Übergießen mit Äther oder beim Erhitzen auf ca. 100° und langsam schon beim Aufbewahren in rotgelbe, rhomboederförmige, fast kubische Krystalle verwandeln. Schmp. 171°.

Die Lösung von 2 g Chinonbenzoylphenylhydrazon in 1500 cem über Natrium getrockneten Äther, d. i. eine fast gesättigte Lösung, schüttelten wir mit 4—6 g pulverförmigem Ätzkali²⁾ 24 Stunden lang an der Maschine; die Farbe der Flüssigkeit hellte sich von orange zu gelb auf. Die Lösung wurde vom Alkali, das fast keine Substanz aufgenommen hatte, abfiltriert und stark eingeeengt. Das in Äther leichter lösliche Umwandlungsprodukt krystallisierte rein und fast vollständig aus in derben, gelbroten Prismen vom Schmp. 138°, der

¹⁾ Diese Berichte **32**, 3089 [1899].

²⁾ Kalium hydric. depur. sicc. pulv. von E. Merck.

sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol nicht änderte. Nur die letzten Anteile der ätherischen Mutterlauge schmolzen ein wenig zu niedrig. Die Identität mit dem Benzoyloxyazobenzol Tschirvinskys¹⁾ bestätigte sich beim Vergleich mit einem nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellten Präparate.

0.1418 g Subst.: 12.6 ccm N (17°, 732 mm).

$C_{19}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 9.71. Gef. N 9.88.

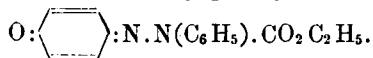
Wasserfreies Bariumhydroxyd und Bleihydroxyd zeigten unter denselben Bedingungen keine Einwirkung auf das Hydrazon McPhersons.

Umlagerung des Chinon-acetylphenylhydrazons.

Das Hydrazon blieb unverändert beim vierundzwanzigstündigen Schütteln seiner ätherischen Lösung mit pulverförmigem Ätzkali. Dagegen trat, wenn auch nicht vollständig, die Umwandlung in die Azoverbindung ein, als wir die trockne ätherische Lösung (1 g in 100 ccm) mit Ätzkali (2.3 g) vierundzwanzig Stunden lang am Rückflußkühler erhitzen. Aus der filtrierten Flüssigkeit schied sich zuerst ein wenig unverändertes Acetylphenylhydrazon ab, dann nach starkem Einengen das viel leichter lösliche Acetyloxy-azobenzol (0.85 g), das wir durch direkten Vergleich identifizierten.

Es krystallisiert in orangefarbenen Blättchen, die unter dem Mikroskop recht schwach gelblich gefärbt erscheinen. Sein Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 84—86°; O. Wallach und L. Kiepenheuer²⁾ beobachteten 84—85°, McPherson gibt an 89.5°.

Chinon-carboxäthylphenylhydrazon,



Zur Kondensation mit Benzochinon diente der von von H. Rupe und H. Labhardt³⁾ dargestellte Phenylhydrazidoameisensäureäthylester; zur Ergänzung der Beschreibung ist anzuführen, daß der Ester in dünnen, sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 24—25° krystallisiert.

Vermischt man die salzsaure Lösung des Rupe'schen Esters (4 g Chlorhydrat in 200 ccm Wasser, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert) mit der Lösung von Chinon in zehnpromutigem Alkohol

¹⁾ Diese Berichte **6**, 560 [1873]; cfr. Mc. Pherson, Amer. Chem. Journ. **22**, 368 [1899].

²⁾ Diese Berichte **14**, 2617 [1881].

³⁾ Diese Berichte **29**, 829 [1896]; **32**, 10 [1899].

(3 g in 225 ccm), so färbt sich die Flüssigkeit sofort orangerot und scheidet in einer halben Stunde das Kondensationsprodukt quantitativ (5.6 g) in verfilzten Nadeln aus. Das Phenylhydrazon wurde aus Benzol-Ligroin-Gemisch, sowie aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet flache, abgestumpfte Prismen von gelber bis chrysoidinähnlicher Farbe mit hellblauem Oberflächenglanz. Schmp. 96—97° (bei 94° erweichend).

Das Hydrazon löst sich in heißem Alkohol sehr leicht mit orangeroter Farbe, ziemlich leicht in kaltem, etwas schwerer in Äther, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, in Ligroin leicht in der Hitze, recht schwer in der Kälte.

0.1589 g Sbst.: 0.3890 g CO₂, 0.0779 g H₂O. — 0.1587 g Sbst.: 14.8 ccm N (13°, 719.5 mm).

C₁₅H₁₄O₃N₂. Ber. C 66.66, H 5.18, N 10.37.
Gef. » 66.77, » 5.45, » 10.33.

Umlagerung in Carboxäthylöxy-azobenzol.

Die Wanderung der Carboxäthylgruppe läßt sich zwar in der Kälte bewirken, aber sie vollzieht sich langsamer als die Umlagerung des Benzoylphenylhydrazons. Bei 24-stündigem Schütteln der ätherischen Lösung mit pulverförmigem Ätzkali blieb etwas mehr als die Hälfte des Chinoncarboxäthylphenylhydrazons unverändert; aus der ätherischen Mutterlauge von unverändert zurückgewonnener Substanz krystallisierte das leichter lösliche Oxyazobenzolderivat. Hingegen war nach siebentägigem Schütteln des Hydrazons in Äther mit Kali kein unveränderter Anteil mehr aufzufinden; die Ausbeute an reinem Umwandlungsprodukt betrug aber nur 0.55 aus 1.5 g.

Der Azokörper unterscheidet sich durch seine Beständigkeit gegen Phenylhydrazin vom isomeren Hydrazon, das schon in der Kälte unter stürmischer Stickstoffentwicklung reduziert wird. Die Azoverbindung zeigt rötlichgelbe Pulverfarbe, und die Krystalle sind unter dem Mikroskop nur schwach braungelb; das Hydrazon gibt ein gelbes Pulver, und seine Krystalle erscheinen bei mikroskopischer Betrachtung intensiv schwefelgelb. Hingegen sind die Lösungen des Phenylhydrazons orangerot, die des Umlagerungsproduktes gelb.

Das Carboxäthylöxyazobenzol krystallisiert in langen, vierseitigen, orangeroten Prismen mit stumpfen Pyramidenendflächen. Schmp. 82—83°. Es löst sich leicht in Äther, sehr leicht in Benzol und in siedendem Alkohol, leicht in heißem Ligroin, spielend in Chloroform, nur mäßig in kaltem Eisessig.

Zur Bestätigung der Konstitution stellten wir das noch nicht beschriebene Derivat des *p*-Oxyazobenzols auch durch Erwärmen von

Oxyazobenzolnatrium mit Chlorkohlensäureester dar; es stimmte mit dem Umlagerungsprodukt überein.

0.1226 g Sbst.: 0.3009 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1585 g Sbst.: 15.0 ccm N (16°, 727.5 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₂. Ber. C 66.66, H 5.18, N 10.37.

Gef. » 66.93, » 5.44, » 10.50.

194. Richard Meyer und Karl Marx: Zur Konstitution der Phthaleinsalze.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Die Frage nach der Konstitution der Phthaleinsalze ist durch mehrere Untersuchungen der jüngsten Zeit in ein neues Stadium getreten. Im Juni v. J. machten A. G. Green und P. E. King ihre interessante Mitteilung über die Darstellung chinoider Ester des Phenol- und Hydrochinonphthaleins¹⁾, und vor wenigen Monaten erklärte A. Hantzsch auf Grund seiner Untersuchungen über isomere Äther und Salze der Nitrophenole die Existenz metachinoider Salze für erwiesen und damit die Bedenken gegen die chinoide Formulierung der Phthaleinsalze für beseitigt²⁾.

Die Entdeckung von Green und King ist insofern ein wichtiger Beitrag zur Beurteilung der Frage, als sie zum erstenmal beim Phenol- und Hydrochinonphthalein deutlich Tautomerie erkennen läßt. Zwar haben schon vor längerer Zeit R. Nietzki und E. Burckhardt chinoide Derivate des Phenolphthaleins dargestellt³⁾, aber sie wurden auf einem Umwege aus dem Phthalinester erhalten und konnten deshalb, wie schon früher betont wurde⁴⁾, nicht als Beweis für die Tautomerie des Phenol- und Hydrochinonphthaleins gelten. Green und King gewannen dagegen ihre Ester aus den Phthaleinen selbst, freilich nicht aus deren Salzen, sondern durch saure Alkylierung, und deshalb wird man auch dieses wertvolle Ergebnis nicht als sicheren Beweis für die chinoide Natur der Phthaleinsalze gelten lassen können.

Hantzsch hat nicht mit den Phthaleinen gearbeitet, aber er dehnt seine, an den Nitrophenolen gezogenen Schlüsse auf jene aus.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2365 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 339 [1907]; vergl. auch diese Berichte **39**, 1073, 1084, 3072, 3102 [1906].

³⁾ Diese Berichte **30**, 175 [1897].

⁴⁾ R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte **36**, 2957 [1903].