

Nernst gibt, in unseren Zeichen ausgedrückt:

$$\log K_p = \frac{12\,000}{4.571 T} - 1.75 \log T - 1.3.$$

Wir fügen das lineare Glied $+ 0.000651 T$ der rechten Seite hinzu und finden

°C	1000	930	850	750	700
10 ⁴ .K _p Gef.	1.48	2.00	2.79	4.68	ca. 6.8
10 ⁴ .K _p Ber.	1.44	1.88	2.69	4.62	6.34

Die Bedeutung des zugefügten linearen Gliedes ist, daß dem Ammoniak eine mittlere spezifische Wärme bei konstantem Druck (zwischen 0° abs. und T° abs.) von

$$9.5 + 0.004175 T$$

per Mol beigelegt wird. Das Zuwachsglied der mittleren spezifischen Wärme permanenter Gase ist dabei zu $0.0006 T$ angenommen. Das Zuwachsglied $0.004175 T$ erscheint allerdings zu hoch, wenn man die bekannten Daten über die spezifische Wärme des Ammoniaks¹⁾ bei gewöhnlicher Temperatur heranzieht²⁾. Aber immerhin läßt sich voraussehen, daß der Nernstsche Ausdruck mit dem vorerst unbekanntem richtigen Zuwachsgliede ein Ergebnis liefern dürfte, das von der Wahrheit nicht sehr weit entfernt bleibt.

295. K. Auwers: Umlagerung von Chinon-phenylhydrazonen in Oxyazoverbindungen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingeg. am 16. April 1907; mitgeteilt i. d. Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 1432) unter dem gleichen Titel erschienene Arbeit von Willstätter und Veraguth veranlaßt mich, bereits jetzt über ähnliche Beobachtungen kurz zu berichten, die ich vor etwa einem Jahr gemacht habe und im Zusammenhang mit anderen Tatsachen mitzuteilen gedachte.

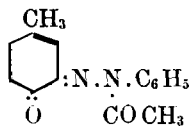
Schon vor dem Erscheinen der interessanten Arbeit von H. Goldschmidt und Löw-Beer³⁾ über die Konstitution der Oxyazoverbindungen hatte ich gemeinsam mit Hrn. Dipl.-Ing. M. Eckardt eine Untersuchung der Acylverbindungen von *o*-Oxyazokörpern und ihrer Reduktionsprodukte begonnen, in der Hoffnung, daß sich auf Grund

¹⁾ Haber, Thermodynamik, Techn. Gasreaktionen, München 1905, S. 191 ff.

²⁾ Auch für die Bildungswärme des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur kommt ein von den calorimetrischen Daten merklich abweichender Wert heraus.

³⁾ Diese Berichte 38, 1098 [1905].

Es sollte nun durch vorsichtige Oxydation, beispielsweise durch Eisenchlorid oder Quecksilberchlorid in ätherischer Suspension, die Hydrazoverbindung in das chinoide *N*-Acetat der nebenstehenden Formel verwandelt werden; statt dessen entstand jedoch regelmäßig als Hauptprodukt der gewöhnliche, gelbe, bei 87°



schmelzende *O*-Ester. In kleiner Menge bildete sich daneben allerdings eine intensiv rot gefärbte Substanz; aber die Vermutung, daß in ihr das erwartete Isomere vorliege, bestätigte sich nicht, vielmehr erwies sich der Körper als ein wesentlich komplizierteres Produkt von höherem Molekulargewicht.

Im Einklang mit dieser Beobachtung stehen die Erfahrungen, die wir bei den Derivaten des bekannten β -Benzolazo- α -naphthols gemacht haben.

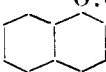
Zunächst haben wir die von H. Goldschmidt und Löw-Beer ausgesprochene Vermutung, die von Mc. Pherson aus β -Naphthochinon und *asymm.* Benzoylphenylhydrazin dargestellte Substanz sei trotz dieser Bildungsweise kein *N*-Benzoat, sondern der isomere *O*-Ester des β -Benzolazo- α -naphthols, als richtig erweisen können.

Anfangs waren wir allerdings geneigt, das Gegenteil anzunehmen, denn als wir den genannten Azokörper in kaltem Pyridin benzoilyerten, also unter Bedingungen, die das Entstehen von *O*-Acylverbindungen begünstigen¹⁾, erhielten wir in vorzüglicher Ausbeute einen Körper, der in prächtigen, dunkelrubinroten Prismen krystallisierte und sowohl seinem Aussehen wie seiner geringeren Löslichkeit nach verschieden zu sein schien von dem bekannten Benzoat, das nach der übereinstimmenden Beschreibung von Mc. Pherson und H. Goldschmidt gelbe Nadeln bildet. Wir glaubten daher nach der »Pyridinmethode« den *O*-Ester erhalten zu haben, während durch Kochen des Azokörpers mit Benzoylchlorid (Goldschmidt und Löw-Beer) oder durch Kondensation von β -Naphthochinon mit *asymm.* Benzoylphenylhydrazin (Mc. Pherson) das *N*-Derivat entstände.

Die nähere Untersuchung ergab jedoch, daß trotz der äußerlichen Verschiedenheit die Präparate identisch waren: beide schmolzen für sich und mit einander gemischt konstant bei 189—191°; beide verhielten sich bei chemischen Umwandlungen in derselben Weise, und auch bei der krystallographischen Untersuchung, die ich der Freundlichkeit meines Kollegen, des Hrn. W. Deecke, verdanke, erwiesen sich die Substanzen als gleich. Übrigens haben wir den Körper später auch in dünnen, gelblich-bräunlichen Blättchen erhalten und gefunden, daß die Ausbildung der Krystalle bei dieser Verbindung in hohem

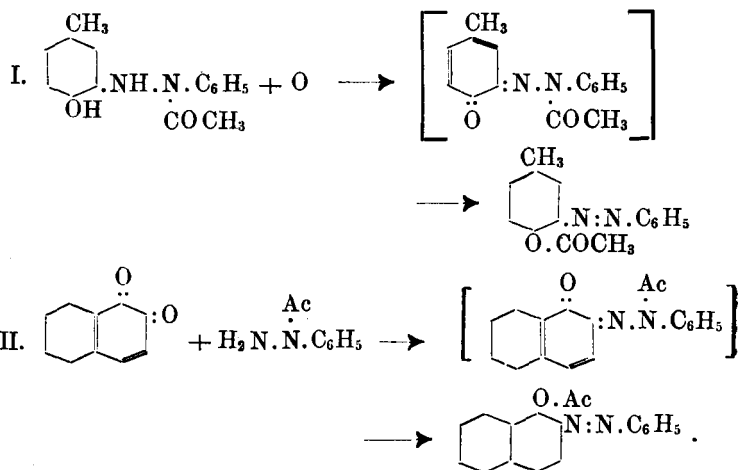
¹⁾ Vergl. Auwers, diese Berichte **37**, 3899 [1904]

Maße von der Natur des Lösungsmittels und den äußeren Bedingungen abhängig ist.

Daß dieses Benzoat ein *O*-Ester, kein *N*-Derivat ist, ergibt sich vor allem aus seiner Reduzierbarkeit zu der Hydrazoverbindung:  und seinem Verhalten bei der reduktiven Spaltung.

Die Untersuchung der entsprechenden Acetylverbindung hat zu ähnlichen Ergebnissen geführt. Auf welche Weise man die Acetylierung des β -Benzolazo- α -naphthols auch vornimmt, stets erhält man das bereits von Meldola und Hanes²⁾ beschriebene Acetat vom Schmp. 121°. Andererseits entsteht, wie wir fanden, diese Substanz glatt bei der Einwirkung von *asymm.* Acetylphenylhydrazin auf β -Naphthochinon. Auch diese Verbindung erwies sich als ein *O*-Ester.

Man hat also die beiden charakteristischen Reaktionen:

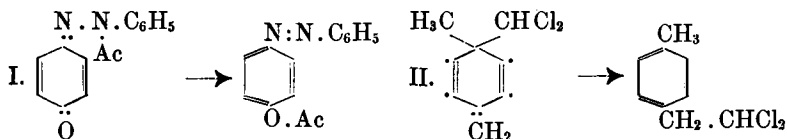


Wenn es auch sehr wohl möglich erscheint, daß es unter besonderen Versuchsbedingungen vielleicht gelingen wird, die eingeklammerten primären Reaktionsprodukte zu fassen, so werden doch die chinoiden Verbindungen, falls sie überhaupt existenzfähig sind, sehr labile Körper darstellen, die sich vermutlich freiwillig in die isomeren Benzolderivate umlagern werden, während die analogen Verbindungen der Parareihe nach den Untersuchungen von Willstätter und Veraguth hierzu erst eines Anstoßes durch ein chemisches Agens bedürfen. Es wäre indessen zu prüfen, ob nicht auch diese Substanzen bei langem Aufbewahren oder durch andauerndes Erwärmen auf höhere Temperatur dieselbe Umwandlung durchmachen, wie die Orthoderivate.

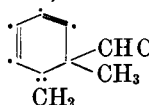
1) Journ. Chem. Soc. **65**, 840 [1895].

Die Ursache dieser bemerkenswerten Umlagerung acylierter *o*- und *p*-Chinonphenylhydrazone ist offenbar dieselbe, die zahlreichen anderen Umwandlungsprozessen zugrunde liegt, vor allem z. B. auch den merkwürdigen, verschiedenartigen Umformungen, durch die sich die Chinole und verwandte Substanzen auszeichnen¹⁾, nämlich das Streben der weniger stabilen hydroaromatischen Verbindungen, wenn möglich in die durch besondere Symmetrie und Beständigkeit hervorragenden echten Benzolderivate überzugehen.

Am nächsten verwandt, wenn auch nicht völlig im Wesen gleich, mit der hier besprochenen Veränderung der Chinonhydrazonderivate ist wohl die kürzlich von mir²⁾ geschilderte Umwandlung der *p*-Alkyldihydrobenzole in aromatische Verbindungen, denn auch bei dieser eigenartigen molekularen Umlagerung findet nicht, wie gewöhnlich, ein Platzwechsel eines Wasserstoffatoms und eines Radikals statt, sondern es wird durch einfache Wanderung einer Gruppe und Verschiebung der Doppelbindungen das stabile Benzolsystem gebildet:

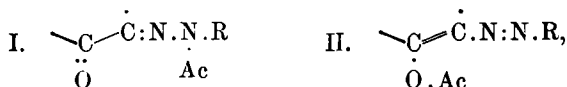


Daß die Acylderivate der *p*-Chinonphenylhydrazone wesentlich beständiger sind, als die isomeren Orthoderivate, ist nicht verwunderlich, da erstens die Moleküle jener Verbindungen einen höheren Grad von Symmetrie aufweisen, und zweitens in ihnen, soweit man darüber urteilen kann, die Entfernung des Säurerestes vom Chinonsauerstoff größer ist, also die Wanderung schwieriger eintreten wird. Auch hier darf daran erinnert werden, daß sich analog die Alkyldihydrobenzole der *Orthoreihe*,

, bisher noch nicht haben

darstellen lassen³⁾.

Der Schluß, der sich aus der Nichtexistenzfähigkeit oder geringen Beständigkeit acylierter *o*-Chinonphenylhydrazone für die Konstitution der *o*-Oxyazokörper ergibt, liegt auf der Hand. Wenn das System I sofort in II übergeht:



¹⁾ Vergl. die Zusammenstellung diese Berichte **35**, 443 [1902].

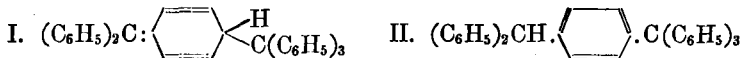
²⁾ Ann. d. Chem. **352**, 219 [1907]. ³⁾ Diese Berichte **39**, 3748 [1906].

so würde es allen Erfahrungen auf dem Gebiete der Tautomerie und Desmotropie widersprechen, annehmen zu wollen, daß die Stammsubstanzen, die Wasserstoffverbindungen, in der chinoiden Form beständig seien.

Es soll hier nicht auf eine Kritik der Auffassung, nach der die Oxyazokörper Chinonhydrazone sein sollen, eingegangen werden; nur möchte ich für meine Person bemerken, daß ich die Schlüsse, die ich auf Grund der gemeinsam mit K. Orton¹⁾ und G. Mann²⁾ angestellten kryoskopischen Untersuchungen hinsichtlich einer verschiedenen Konstitution der *p*- und *o*-Oxyazokörper gezogen habe, von vornherein nur für die Paraderivate als zwingend angesehen habe, während ich sie für die Orthoverbindungen als anfechtbar bezeichnen mußte. Nach den inzwischen gemachten Erfahrungen bin ich zu der, wohl auch von anderen Forschern wie H. Goldschmidt, P. Jacobson³⁾ und R. Willstätter geteilten Überzeugung gekommen, daß alle Oxyazokörper der drei Reihen samt ihren Äthern und Estern echte Benzol- und Azoderivate sind. Nur auf Umwegen hat man von einigen dieser Verbindungen die chinoiden Nebenformen herstellen können, von denen zurzeit mit Sicherheit nur Acylderivate der Parareihe bekannt sind.

Es sei zum Schluß gestattet, in diesem Zusammenhang mit einem Wort auf die »Triphenylmethyl«-Frage einzugehen.

Neben den von Gomberg und von Tschitschibabin vertretenen Auffassungen hat namentlich die von P. Jacobson⁴⁾ aufgestellte chinoiden Formel I Beachtung gefunden, da sie sich in der Tat dem eigen-



tümlichen Verhalten des Körpers gut anpaßt. Auf Grund der oben gegebenen Darlegungen halte ich jedoch die Existenz eines Dihydrobenzolderivats mit einem derartig gebundenen Wasserstoffatom für wenig wahrscheinlich, besonders wenn man bedenkt, daß in den erwähnten *p*-Alkyldidendihydrobenzolen sogar die schwere Gruppe $\cdot\text{CHCl}_2$ wandert, um die Bildung eines aromatischen Körpers zu ermöglichen. Es ist daher schwer anzunehmen, daß eine Verbindung von der Formel I sich nicht sofort in das stabile System II umlagern sollte.

Greifswald, Chemisches Institut.

¹⁾ Ztschr. für phys. Chem. 21, 355 [1896].

²⁾ Diese Berichte 33, 1302 [1900].

³⁾ Diese Berichte 36, 4118 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 38, 196 [1905].