

Er berechnet weiter den durch die Anwendung von Nickeltiegeln bei der von König angegebenen Einwage entstehenden Fehler.

König läßt den von ihm zitierten Satz gesperrt drucken. Das ist in der Arbeit nicht der Fall, da ja Kržížan die Angabe Königs als irrig feststellt.

Die angeführten Zitate lassen doch keinen Zweifel, daß Streitberger und ich gewiß zu der Erwähnung der Arbeiten der genannten Autoren berechtigt waren.

Die Art und Weise wie Hr. König durch seine Kritik der Zitate einer experimentellen Widerlegung unserer sachlichen Angaben auszuweichen sucht, muß ich durchaus zurückweisen. Wir erwarten eine sachliche Widerlegung und halten so lange unsere Kritik seiner Methode in vollem Umfange aufrecht.

## 70. K. Auwers: Über die sogenannte »Mesohydrie«.

(Eingegangen am 4. Januar 1908.)

In einer Reihe von Abhandlungen hat G. Oddo<sup>1)</sup> den Begriff der »Mesohydrie« entwickelt und seine Verwendbarkeit zur Erklärung chemischer Umsetzungen, namentlich desmotroper Substanzen, darzutun gesucht. Das Wesentliche der »Mesohydrie« besteht darin, daß die Valenz eines Wasserstoffatoms zwischen zwei verschiedenen Atomen anderer Elemente geteilt sein soll, woraus sich, abgesehen von anderen Folgerungen, in erster Linie die Existenz mehrerer Reihen verschieden konstituierter Abkömmlinge ein- und derselben Grundsubstanz ableiten läßt.

Den Ausgangspunkt und die experimentelle Grundlage für diese Idee bildeten Untersuchungen über die Azoderivate des Eugenols, die Oddo gemeinsam mit Puxeddu<sup>2)</sup> ausführte. Die beiden Forscher glaubten, aus den Ergebnissen ihrer Versuche folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

1. Die freien Azoverbindungen des Eugenols sind weder Phenole, noch Chinonhydrazone.

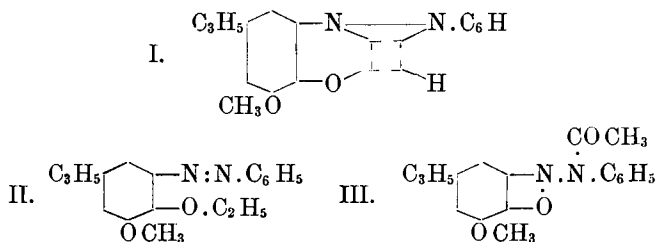
2. Ihre Äther sind Derivate echter Oxyazokörper.

3. In ihren Acetylderivaten ist der Säurerest nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden, doch sind diese Körper keine acylierten Chinonhydrazone.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. **36**, II, 1 [1906]; Att. R. Acad. d. Linc. [5] **15**, II, 438, 500 [1906].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. **35**, I, 55 [1905]; **36**, II, 1 [1906].

Um diese Verhältnisse zu erklären, schrieben die Autoren dem Benzolazoeugenol die »mesohydrische« Formel I zu, aus der bei der Äthylierung das Symbol II, bei der Acetylierung das Symbol III entstehen soll.

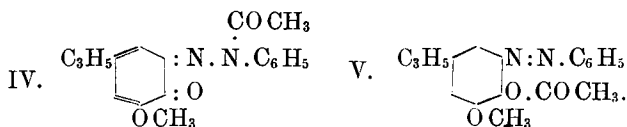


Entsprechende Formeln sollen für die übrigen Azoderivate des Eugenols, sowie für die *o*-Oxyazoverbindungen überhaupt gelten.

Da diese Anschauungen zum Teil in Widerspruch standen mit den Resultaten meiner eigenen Forschungen über *o*-Oxyazoderivate, und die Beschreibung der Versuche manches Auffallende bot, habe ich die Oddo-Puxedduschen Angaben nachgeprüft und bin dabei zu wesentlich anderen Ergebnissen gelangt.

Entscheidend ist die Frage nach der Konstitution der Acetylderivate, denn über die Natur der Äther von Oxyazoverbindungen besteht keine Meinungsverschiedenheit, und die Ansicht über den Bau der Stammsubstanzen hängt wesentlich davon ab, ob man ihren Äthern und Estern analoge oder verschiedenartige Konstitution zuzuschreiben hat.

Auf die Gründe, die Oddo und Puxeddu gegen die Annahme anführen, in den Acetylverbindungen lägen Hydrazonderivate von dem Typus IV vor, brauche ich nicht einzugehen, da diese Argumente zutreffend erscheinen, und ich in der Ablehnung dieser Formel mit jenen Forschern übereinstimme.



Aber auch die nächstliegende Auffassung der Körper als *O*-Ester echter Azoverbindungen verwerfen Oddo und Puxeddu trotz der Arbeit von H. Goldschmidt und Löw-Beer<sup>1)</sup>; erstens, weil die Acetylverbindungen gegen Natronlauge beständiger sein sollen als die entsprechenden Äther, und zweitens, weil die Acetate beim Erhitzen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1098 [1905].

mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 110—120° dieselben Spaltungsprodukte wie die Stammsubstanzen geben, also beispielsweise Amidoegenol und Anilin, dagegen nicht acetyliertes Amidoegenol.

Dem zweiten Argument kommt keine Beweiskraft zu, denn Phenylhydrazin verseift Phenolester mit größter Leichtigkeit. Bei den von Oddo und Puxeddu angewandten Bedingungen sind es also in Wirklichkeit die freien Oxyazokörper, die der Spaltung durch Phenylhydrazin unterliegen.

Anders steht es mit dem ersten Einwand, denn es würde in der Tat höchst auffällig sein und der Annahme analoger Konstitution widersprechen, wenn Phenoläther durch  $\frac{1}{2}$ -prozentige, wäßrige Natronlauge, z. T. sogar schon in der Kälte, leicht gespalten würden, während die Ester unter den gleichen Bedingungen unverändert blieben oder nur sehr langsam verseift würden.

Hier haben sich aber die genannten Forscher geirrt. Die Nachprüfung einer Reihe von Fällen hat ergeben, wie schon z. T. die Beschreibung der Versuche vermuten ließ, daß die angeblich schon durch kalte, dünne Lauge spaltbaren Äther Gemische von diesen mit unverändertem Ausgangsmaterial, d. h. freiem Oxyazokörper, waren. Die starke Rotfärbung, die Oddo und Puxeddu beim Zusammenbringen dieser Produkte mit Natronlauge beobachteten, rührt daher nicht von einer Verseifung des Äthers her.

Auch in der Hitze findet keine nennenswerte Spaltung der Äther durch Alkalien statt. Oddo und Puxeddu haben in keinem Fall quantitative Versuche angestellt, sondern auf Verseifung lediglich aus der auftretenden Rotfärbung geschlossen, die jedoch von Spuren anhaftender Stammsubstanz herrühren oder die Folge einer ganz geringfügigen Zersetzung sein konnte.

Mehrfach wiederholte Versuche haben gezeigt, daß die fraglichen Äther bei einstündigem Kochen mit  $\frac{1}{2}$ -prozentiger wäßriger oder alkoholischer Natronlauge entweder gar nicht oder nur in ganz unbedeutendem Maße angegriffen werden. Einzelheiten darüber finden sich im experimentellen Teil; hier sei nur hervorgehoben, daß auch der Äthyläther des *p*-Brombenzolazoegenols sich so verhält, von dem Oddo und Puxeddu annehmen, daß er schon von kalter Lauge mit Leichtigkeit gespalten werde<sup>1)</sup>.

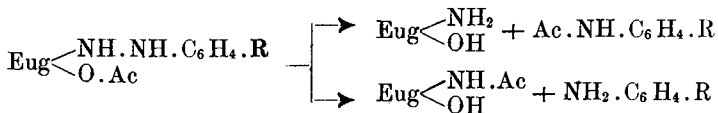
<sup>1)</sup> Auch die Angabe von Oddo und Puxeddu (*Gazz. chim. Ital.* **36**, II, 13 [1906]), daß gewisse Azoderivate des Eugenols, und zwar solche mit einem zur Azogruppe orthoständigen Methyl, überhaupt keine Äther liefern, beruht auf einem Irrtum. Wenigstens ergab sich in dem einen Falle, der einer Nachprüfung unterworfen wurde, daß das *o*-Toluolazoegenol sich ebenso wie die anderen Azoderivate äthylieren läßt. Die Schwierigkeit liegt nur

Gegenversuche mit den entsprechenden Acetaten verliefen in der erwarteten Weise: durch heiße wäßrige  $\frac{1}{2}$ -prozentige Lauge wurden im Gegensatz zu den Äthern diese Verbindungen langsam, aber vollständig verseift, während gleich starke alkoholische Lauge die Spaltung in der Hitze wie in der Kälte so gut wie augenblicklich bewirkt.

Somit verhalten sich Äther und Ester der Azoengenolkörper gegen Alkalien durchaus so, wie bei analog konstituierten Phenolderivaten vorauszusehen ist.

Dazu kommt, daß die Acetylverbindungen auch durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure leicht gespalten werden, was gleichfalls darauf schließen läßt, daß der Säurerest an Sauerstoff und nicht an Stickstoff gebunden ist. Indessen ist dieses Argument weniger zuverlässig.

Einen sicheren Beweis dafür, daß in jenen Acetylverbindungen *O*-Ester vorliegen, habe ich schließlich in der gleichen Weise erbracht, wie für die entsprechenden Abkömmlinge anderer *o*-Oxyazokörper <sup>1)</sup>. Eine Anzahl der fraglichen Acetate wurde durch vorsichtige Reduktion in die zugehörigen Hydrazoverbindungen übergeführt. In sämtlichen Fällen entstanden alkalionlösliche Körper, die bei der reduktiven Spaltung gleichzeitig Anilin und Acetanilid, oder deren Substitutionsprodukte lieferten. Daraus folgt, daß jene Hydrazoverbindungen *O*-Acetate sind, die nach dem Schema:



zerfallen; und weiter, daß auch in den Ausgangskörpern der Acetylrest am Sauerstoff haftet.

darin, daß der Äther, der eine flüssige oder niedrig schmelzende Substanz darstellt, nicht leicht völlig von kleinen Beimengungen unveränderten Ausgangsmaterials befreit werden kann. Es gelang indessen, ein Präparat zu gewinnen, daß der Analyse zufolge rein war und bei der reduktiven Spaltung ausschließlich alkalionlösliche Produkte, also kein freies Amidoengenol, lieferte.

Die Einteilung der Azoderivate des Eugenols durch Oddo und Puxeddu in drei Gruppen: solche, die keine; solche, die in der Kälte verseifbare; und solche, die erst in der Hitze verseifbare Äther liefern, entspricht daher nicht den Tatsachen.

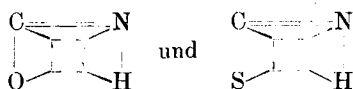
<sup>1)</sup> Vergleiche die vorläufige Notiz, diese Berichte **40**, 2154 [1907]. Ausführlichere Mitteilungen werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Mit dem Nachweis, daß in den Äthern und Estern der Azoeugenol-derivate Alkyl und Acyl in gleicher Weise an Sauerstoff gebunden sind, fällt der Hauptgrund, der zur Aufstellung »mesohydrischer« Formeln für die freien Azoverbindungen geführt hat, hinweg; denn aus den physikalisch-chemischen Studien Oddos und Puxeddus über diese Körper lassen sich positive Argumente zu Gunsten jener Formeln nicht ableiten. Da sich die vermeintlichen Tatsachen, auf die sich die Annahme einer »Mesohydrrie« bei Oxyazokörpern stützte, als unrichtig erwiesen haben, und jene Formeln dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen nicht entsprechen, so sind jedenfalls für diese Körperklasse die Anschauungen der beiden Forscher abzulehnen.

Ob man der Anwendung des Begriffs der »Mesohydrrie« auf andere Körperklassen im Sinne G. Oddos zustimmen soll, hängt wesentlich davon ab, ob die von ihm empfohlene Anschauungsweise Vorzüge besitzt vor der üblichen Erklärung der Isomerieverhältnisse und des gesamten chemischen Verhaltens jener Verbindungen, und dadurch die Einführung der Idee von der Teilbarkeit der Wasserstoffvalenz gerechtfertigt wird. Der beschränkte Raum verbietet, hier im einzelnen auf die von Oddo behandelten Beispiele und namentlich auf seine weitgehenden Spekulationen über den »mesohydrischen« Bau organischer und anorganischer Säuren kritisch einzugehen. Nur eine allgemeine Betrachtung sei gestattet.

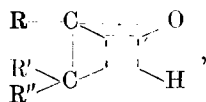
An sich ist die Anschauung, daß ein Wasserstoffatom unter dem Einfluß der gleichzeitigen Anziehung durch zwei Atome verschiedener Elemente eine mittlere Lage zwischen beiden einnehmen könne, ohne Zweifel berechtigt. Hierzu bedarf es aber erstens nicht der Annahme von der Teilbarkeit dessen, was wir als Wasserstoffvalenz bezeichnen, denn die Vorstellung, daß die Lage eines Atoms im Molekül zum Teil abhängig sei von den »richtenden« Einflüssen anderer Atome, die mit ihm nicht in unmittelbarer »Bindung« stehen, hat bekanntlich seit langem, namentlich in der Stereochemie, eine große Rolle gespielt. Zweitens aber bietet die besondere Form, die Oddo dieser Anschauung gibt, m. E. für die Erklärung der Erscheinungen, die unter den Namen Tautomerie, Desmotropie und Allelotropie zusammengefaßt werden, weder einen Vorteil vor der älteren, bereits durch die Tatsachen widerlegten Oscillationstheorie, noch vor der Annahme, daß in derartigen Verbindungen, ein Wasserstoffatom sehr leicht seinen ursprünglichen Platz mit einem anderen vertauschen kann. Im Gegenteil scheint mir die Oddosche Auffassung eher einen Rückschritt zu bedeuten, da sie die immer mehr hervortretende Umwandlungsfähigkeit organischer Moleküle durch »Wanderungen« unberücksichtigt läßt und nicht im Einklang mit den Ergebnissen der neueren Forschungen über Desmotropie steht.

In ersterer Beziehung sei an die zahlreichen Beispiele von Isomerisierungen gesättigter Verbindungen erinnert, die durch Platzwechsel bald dieser, bald jener Radikale unter den verschiedensten Bedingungen zu Stande kommen; Reaktionen, bei denen der Natur jener Körper nach die Anwendung des Prinzips der »Mesohydrie« von vornherein ausgeschlossen ist. Den gleichen Umlagerungen begegnet man aber auch bei den Derivaten der angeblich »mesohydrischen« Verbindungen, wie u. a. die Umwandlung der Rhodanester in die Senföle und der Cyanursäureester in die Isocyanursäureester zeigt. Es liegt demnach kein Grund vor, für die Stammsubstanzen die Formeln



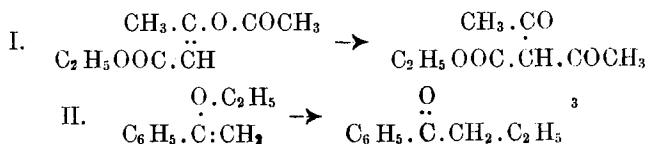
anzunehmen, vielmehr wird in diesen Verbindungen das Wasserstoffatom gleichfalls an ein bestimmtes Atom gebunden sein, nur daß in Folge der geringeren Haftenergie und der größeren Beweglichkeit des Wasserstoffs entsprechend leichter bei chemischen Einwirkungen eine Umformung des Moleküls eintritt.

Was den zweiten Punkt betrifft, so ist es bekanntlich möglich gewesen, in einer Reihe von Fällen die verschiedenen Formen desmotrop-isomerer Verbindungen zu isolieren und scharf zu charakterisieren. In anderen Fällen hat man dartun können, daß tautomere Substanzen Gemische der beiden desmotropen Modifikationen darstellen. Wieder in anderen Fällen scheint nur die eine der beiden Formen existenzfähig zu sein. Die Beobachtungen haben jedoch keinen Anhalt dafür gegeben, daß beispielsweise neben Ketonen und Enolen noch »mesohydrische« Modifikationen von dem Schema



wie sie Oddo annimmt, bestehen; oder daß aus dieser Grundform erst bei chemischen Eingriffen die anderen hervorgehen. Auch bei diesen Verbindungen reichen ebenso wie bei ihren Alkyl- und Acylderivaten unsere gewöhnlichen Strukturformeln zur Deutung der beobachteten Erscheinungen aus, und die Schwierigkeiten, die in vielen Fällen sich bei der Konstitutionsbestimmung ergeben, rühren wieder lediglich daher, daß das bewegliche Wasserstoffatom der Stammsubstanzen außerordentlich viel leichter wandert, als die in den Derivaten an seine Stelle getretenen Alkohol- oder Säurereste. Daß jedoch auch bei diesen Substituenten Wanderung keineswegs ausgeschlossen ist, beweist u. a. die Entstehung des Diacetessigesters beim Erhitzen des

O-Acetylacetessigesters<sup>1)</sup>, oder die analoge Umwandlung des Isoacetophenonäthyläthers und verwandter Verbindungen in die isomeren Ketone<sup>2)</sup>:



Es liegt daher meines Erachtens vorläufig keine Veranlassung vor, die zwar viel Mühe und Zeit erfordernden, aber bereits in einer Reihe von Fällen erfolgreich durchgeführten Versuche aufzugeben, die Konstitution desmotroper Verbindungen im Rahmen der geltenden Strukturlehre eindeutig festzustellen und den mannigfaltigen atomistischen Umlagerungen, die in der Chemie dieser Körper eine so große Rolle spielen, nachzuspüren. Die »mesohydrischen« Symbole stellen demgegenüber rein mechanische Konstruktionen dar, die nicht mehr leisten als die alten Formeln und nicht weiter führen; vor allem aber durch Tatsachen nicht begründet sind, da sie überhaupt genauer experimenteller Prüfung unzugänglich sind.

Dies ausdrücklich zu betonen, dürfte nicht überflüssig sein, da sich unsere heutigen Strukturformeln anerkanntermaßen in mehrfacher Beziehung als unzulänglich erwiesen haben, und daher der an sich dankenswerte Versuch Oddos, unsere Vorstellungen auf diesem Gebiete zu erweitern, bereits manche Anhängerschaft gefunden hat. So bezeichnet namentlich H. Kauffmann<sup>4)</sup> die Annahme der Teilbarkeit der Wasserstoffvalenz als äußerst wahrscheinlich und macht bei seinen theoretischen Ausführungen über die Auxochrome ausgiebigen Gebrauch von dieser Hypothese; ja Kauffmann glaubt sogar, durch magneto-optische Messungen bei bestimmten Körpern das Teilungsverhältnis zahlenmäßig bestimmen zu können.

Gegenüber diesen Anschauungen und ebenso gegenüber den weitgehenden Folgerungen, die Oddo selber aus seiner Hypothese von der »Mesohydrie« ziehen zu können glaubt, muß darauf hingewiesen werden, daß mit diesen Spekulationen der Boden der exakten Forschung verlassen wird, und es eines anderen Materials an Tatsachen

<sup>1)</sup> W. Wislicenus und Körber, diese Berichte **34**, 218, 3768 [1901]; W. Wislicenus, diese Berichte **38**, 546 [1905].

<sup>2)</sup> Claisen, diese Berichte **29**, 2932 [1896].

<sup>3)</sup> Ein kürzlich erschienener Aufsatz von M. Tiffeneau (Rev. gén. des Sciences **18**, 583 [1907]) gibt einen guten Überblick über einen Teil des ausgedehnten Gebiets der molekularen Umlagerungen.

<sup>4)</sup> Die Auxochrome; Ahrens'sche Sammlg. **12**, 96 ff.

bedürfte, um einen derartigen Bruch mit unseren Grundanschauungen auf dem Gebiete der Strukturtheorie zu rechtfertigen.

### Experimentelles.

Die Darstellung der Azokörper erfolgte im allgemeinen nach den Vorschriften von Oddo und Puxeddu, nur arbeitete man, um die Bildung harziger Nebenprodukte nach Möglichkeit zu vermeiden, in wesentlich stärkerer Verdünnung. Im Durchschnitt füllte man die alkalische Lösung von 15 g Eugenol auf 2 l, die Lösung der Diazoverbindung auf 1 l auf, und ließ die Diazolösung unter heftigem Umrühren in die durch Eis gekühlte alkalische Flüssigkeit eintropfen. So wurden regelmäßig gute Ausbeuten erzielt.

Zur Umwandlung in die Acetylderivate erhitzte man die Azophenole mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid und dem gleichen Gewicht wasserfreien Natriumacetats 2 Stunden im Ölbad auf 120—130°.

Die Äthylierung wurde nach den Angaben der italienischen Forscher durch etwa 10-stündiges Kochen äquimolekularer Mengen von Azokörper und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodäthyl bewirkt. Etwa noch vorhandenes Ausgangsmaterial entfernte man durch mehrfaches Ausschütteln mit dünner alkoholisch-wässriger Lauge.

Etwas schwieriger war die Gewinnung der hydrierten Acetate in völlig reinem Zustand, da die meisten derartigen Substanzen in feuchtem Zustand leicht veränderlich sind. Am besten löste man kleine Portionen — nicht über 1 g — in kaltem Alkohol oder Äther, fügte abwechselnd Zinkstaub und einige Tropfen Essigsäure hinzu, filtrierte, sobald völlige Entfärbung eingetreten war, rasch vom Zinkstaub ab und spritzte sofort mit Wasser aus. Hatte sich die Flüssigkeit nach ursprünglicher Entfärbung wieder grün gefärbt, so war bereits ein Teil des Materials durch zu weit gehende Reduktion gespalten und der Versuch mißlungen.

Die mit Wasser ausgefällten, krystallinischen Präparate sehen bei gut gelungenen Versuchen rein weiß oder leicht grau oder gelblich aus und sind nach dem Trocknen auf Ton im Vakuumexsiccator rein. Sie umzukrystallisieren, empfiehlt sich im allgemeinen nicht, da sich ihre Lösungen in der Regel sofort zu färben beginnen, und die ausgeschiedenen Krystalle infolge partieller Oxydation weniger rein sind, als die ursprünglichen Präparate. Einzelne Verbindungen lassen sich indessen durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin reinigen. Diese können auch in trockenem und reinem Zustand längere Zeit unverändert aufbewahrt werden, während die Präparate dieser Hydrazokörper in der Regel meist wenig haltbar sind, da sie sich, zumal an feuchter Luft, allmählich oxydieren.



Auf die Schmelzpunktsangaben bei diesen Verbindungen darf nicht zu viel Wert gelegt werden. Kleine, nicht zu vermeidende Verschiedenheiten in der Ausführung der Versuche bringen es mit sich, daß die Präparate verschiedener Darstellungen in ihren Schmelzpunkten nicht völlig übereinstimmen, sondern Abweichungen aufweisen, die in der Regel  $5^{\circ}$  nicht übersteigen, in besonderen Fällen aber bis zu  $10^{\circ}$  betragen können. Außerdem ist der Schmelzpunkt dieser Körper sehr abhängig von der Art des Erhitzens, denn bei langsamem Erwärmen oxydieren sie sich, wie die eintretende Verfärbung zeigt, bereits während der Bestimmung mehr oder weniger stark, und man findet infolge dessen den Schmelzpunkt zu tief. Die zuverlässigsten Werte erhält man daher, wenn man eine frisch dargestellte Probe unmittelbar nach dem Trocknen möglichst rasch bis wenige Grade unterhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt oder sie in ein passend vorgewärmtes Bad bringt und dann den Schmelzpunkt bestimmt.

Zur reduktiven Spaltung wurden die Hydrazoverbindungen längere Zeit mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer oder wäßrig-essigsaurer Lösung gekocht. Um diese Versuche mit geringeren Mengen von Material durchführen zu können, verzichtete man auf die bei kleinen Quantitäten schwierige Isolierung und Reindarstellung des Amido Eugenols und seines Acetats und begnügte sich mit dem für den vorliegenden Zweck ausreichenden Nachweis der beiden anderen Spaltungsprodukte: der flüchtigen Base und ihrer Acetylverbindung. Zu dem Zweck wurde zunächst aus dem annähernd neutralisierten Filtrat die Base mit Wasserdampf übergetrieben und dann in Substanz oder als Benzoat nachgewiesen. Darauf säuerte man die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, zog mehrfach mit Äther aus, schüttelte das Extrakt mit verdünnter Natronlauge durch, um das *N*-Acetat des Amido Eugenols zu entfernen, und erhielt schließlich nach dem Verdunsten des Äthers die gesuchte Acetylverbindung.

Bei den meisten der nachfolgenden Versuche habe ich mich der Hilfe der HHrn. Dr. E. Rietz und W. Hirt zu erfreuen gehabt.

#### Benzolazo-eugenol und Derivate.

*Äthyläther.* Wie Oddo und Puxeddu erhielten auch wir den Äther als ein Öl, dem hartnäckig geringe Spuren der freien Azoverbindung anzuhaften schienen. Um das Verhalten des Äthers gegen Alkali kennen zu lernen, kochten wir 8 g des Öls mit 100 cem  $\frac{1}{2}$ -prozentiger wäßriger Natronlauge. Eine Zunahme der Intensität der von Anfang an vorhandenen schwachen Rotfärbung war dabei nicht zu beobachten. Das Reaktionsprodukt wurde mit Zink und Eisessig gespalten, das entstandene Anilin abgetrieben und der Rückstand untersucht. Er war bis auf Spuren unlöslich in Alkalien, besaß dagegen basischen Charakter, war also offenbar der Äthyläther des Amido-

eugenols,  $C_6H_2(C_3H_5)(OCH_3)(OC_2H_5)(NH_2)$ . Wäre die äthylierte Azoverbindung durch die kochende Lauge merklich angegriffen worden, so hätte als Spaltungsprodukt freies Amidoeugenol auftreten müssen, das nicht nachzuweisen war.

*O-Acetat des Benzolhydrazo-eugenols.* Die reinsten Präparate erhielt man, wenn man die Reduktion des Acetats — Schmp. 70—73°, statt 65° (Oddo und Puxeddu) — in ätherischer Lösung vornahm und das Reduktionsprodukt in einer Kohlensäureatmosphäre durch Wasser fällte.

Kann aus heißem Ligroin umkrystallisiert werden. Gelblich-weiße Nadeln. Der höchste beobachtete Schmelzpunkt war 97°: meist schmolzen die Präparate etwas tiefer. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform; schwer löslich in Ligroin.

0.1774 g Sbst.: 14.0 ccm N (16°, 752 mm)

$C_{18}H_{20}O_3N_2$ . Ber. N 9.0. Gef. N 9.1<sup>1)</sup>.

Die reduktive Spaltung war in 20 Minuten vollendet. Anilin war in geringerer, Acetanilid in erheblich größerer Menge entstanden.

Ein zweiter, in etwas größerem Maßstab ausgeführter Versuch verlief ähnlich, doch schien die Menge des entstandenen Anilins etwas größer zu sein. Auch ließ sich in diesem Falle die Bildung des *N*-Acetylamidoeugenols mit Sicherheit nachweisen. Acetanilid wurde in reichlicher Menge isoliert.

#### *p*-Toluolazo-eugenol und Derivate.

Äthyläther. Das Präparat zeigte den von Oddo und Puxeddu angegebenen Schmelzpunkt 55°. Dagegen war von einer intensiv blutroten Färbung beim Kochen mit 0.5-prozentiger Natronlauge nichts zu bemerken; die Flüssigkeit färbte sich vielmehr nur schwach orangefarben. Nach einstündigem Kochen ließ man erkalten. Dabei erstarrten die in der Flüssigkeit suspendierten Öltröpfchen, und die fast quantitativ zurückgewonnene Substanz besaß ohne weitere Reinigung den ursprünglichen Schmelzpunkt.

Bei einem Gegenversuch mit dem Acetat des Azokörpers wurde dieser zum großen Teil in das freie Phenol verwandelt.

Ebensowenig wurde der Äthyläther durch einstündiges Kochen mit 0.5-prozentiger alkoholischer Lauge angegriffen, während das Acetat sofort gänzlich verseift wurde.

0.2070 g Sbst.: 15.8 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{19}H_{22}O_3N_2$ . Ber. N 8.6. Gef. N 8.5.

<sup>1)</sup> Ein Teil der Präparate verdanke ich Hrn. Dr. O. Mahler, der auch die Analyse ausführte.

*O*-Acetat des *p*-Toluolhydrazo-eugenols. Der Körper wurde in Form lichtbräunlicher Nadelchen gewonnen, die, mäßig rasch erhitzt, bei 109—110° schmolzen, doch zog sich die Masse über 100° bereits etwas zusammen. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther; im übrigen leicht löslich. Unlöslich in Natronlauge.

Bei der reduktiven Spaltung entstand ziemlich wenig freies *p*-Toluidin, das mit Wasserdampf übergetrieben und im Destillat als Benzozat identifiziert wurde. Acet-*p*-toluid wurde in etwas größerer Menge erhalten.

#### *O*-Acetat des *p*-Chlorbenzolazo-eugenols.

Dieser Körper wurde leicht aus dem entsprechenden, von Oddo und Puxeddu dargestellten Azokörper erhalten, denn er gehört zu den wenigen acetylierten Hydrazoverbindungen, die sich infolge ihrer Beständigkeit ohne Schwierigkeit durch Umkrystallisieren reinigen lassen. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther scheidet er sich in rein weißen, verfilzten Nadelchen ab. Beim raschen Erhitzen wurde der Schmelzpunkt bei 152—154° beobachtet. Doch schmolzen andere Präparate bereits bei 147°. Alkaliunlöslich.

0.1543 g Subst.: 11.5 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{18}H_{19}O_3N_2Cl$ . Ber. N 8.1. Gef. N 8.3.

Die reduktive Spaltung lieferte freies *p*-Chloranilin, das als solches isoliert und an seinem Schmp. 71° erkannt wurde, in sehr geringer Menge, während dessen Acetat in guter Ausbeute erhalten wurde.

#### Äthyläther des *p*-Brombenzolazo-eugenols.

Bei dem Versuch, das *p*-Brombenzolazo-eugenol zu äthylieren, erhielten Oddo und Puxeddu ein Produkt, das bei 68° erweichte, aber erst bei 200° schmolz. Sie vermuteten zunächst, daß ein Gemisch von Ausgangsmaterial und dessen Äther vorliege, weil die Substanz schon in der Kälte verdünnte Lauge blutrot färbte. Da es ihnen jedoch nicht gelang, durch wiederholtes Waschen mit wäßriger Lauge ein Präparat zu erhalten, das indifferent gegen kaltes Alkali war, nahmen sie schließlich an, daß der Äther bereits in der Kälte von verdünnten Laugen zersetzt werde.

In Wirklichkeit ist auch dieser Äther recht beständig gegen Alkali, wie folgende Versuche zeigen:

5 g *p*-Brombenzolazoeugenol wurden mit der äquimolekularen Menge Natriumäthylat und 6 g Jodäthyl in absolut-alkoholischer Lösung 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Eingießen in Wasser schieden sich rote Kristalle aus, die abfiltriert und in Äther aufgenommen wurden. Die ätherische Lösung schüttelte man mehrfach mit einem Gemisch von 10 ccm 8-prozentiger Natronlauge, 10 ccm Alkohol und 200 ccm Wasser durch und verdampfte

sie dann zur Trockene, Der Rückstand wurde sofort fest und ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren.

Der Äthyläther bildet schöne, hellrote, feine Nadelchen, die scharf und konstant bei 64° schmelzen. In Äther, Benzol, Eisessig und Petroläther ist er schon in der Kälte leicht löslich; etwas schwerer in Methyl- und Äthylalkohol.

0.1369 g Sbst.: 0.0686 g AgBr.

$C_{18}H_{19}O_2N_2Br_2$ . Ber. Br 21.3. Gef. Br 21.3.

1 g des Äthers wurde 1 Stunde mit 0.5-prozentiger wäßriger Natronlauge gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei nur schwach rötlich. Beim Eingießen in kaltes Wasser erstarrte die Masse zu roten Nadelchen und schmolz bei 64° bis auf wenige Flöckchen klar zusammen.

Ebenso verhielt sich eine Probe Äther (1 g), die 1 Stunde mit halbpromzentiger alkoholischer Lauge gekocht worden war.

Beide Präparate wurden zusammengegeben und in der Kälte mit Petroläther verrieben. Fast alles ging in Lösung, und diese hinterließ nach dem Eindunsten ein Produkt, das wieder völlig klar und scharf bei 64° schmolz, also reiner Äther war. Der vom Petroläther nicht aufgenommene Rückstand, der möglicherweise freies *p*-Brombenzolazoeugenol sein konnte, war so gering, daß eine Identifizierung unmöglich war. Es waren also höchstens Spuren des Äthers verseift worden.

Auch in diesem Falle wurde das Acetat, das im übrigen die von Oddo und Puxeddu angegebenen Eigenschaften besaß, namentlich wie die Stammsubstanz bei 123° schmolz, von alkoholischer Lauge sofort verseift.

#### Äthyläther des *o*-Toluolazo-eugenols.

Oddo und Puxeddu gewannen bei dem Versuch, diesen Äther darzustellen, im wesentlichen das Ausgangsmaterial unverändert zurück; nur war den Krystallen eine kleine Menge eines Öls beigemischt.

Demgegenüber erhielten wir nach 10-stündigem Kochen von 5 g *o*-Toluolazo-eugenol mit Natriumäthylat und überschüssigem Jodäthyl beim Eingießen in Wasser ein dunkles Öl. Dieses wurde in Äther aufgenommen, der Äther verdunstet und der Rückstand viermal mit 0.5-prozentiger Natronlauge, die mit 10 % Alkohol versetzt war, ausgekocht. Darauf nahm man das Öl abermals in Äther auf, schüttelte die Lösung noch dreimal mit dem gleichen Laugengemisch durch, trocknete sie und verdampfte sie schließlich. Aus dem öligen Rückstand schieden sich im Exsiccator allmählich einige feste Teilchen ab, die sich jedoch als Jodkalium erwiesen. Die ganze Masse wurde

daher mit kaltem, niedrig siedendem Petroläther verrieben und das Filtrat im Vakuum verdunstet. Die so gewonnene Substanz stellte ein rotes, ziemlich leicht bewegliches Öl ohne feste Beimengungen dar und war einer Stickstoffbestimmung zufolge der reine Äthyläther des angewandten Azokörpers.

0.0935 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{19}H_{22}O_2N_2$ . Ber. N 9.0. Gef. N 9.0.

Zur reduktiven Spaltung kochte man 1.5 g der Verbindung mit Zink und Eisessig. Die Flüssigkeit hellte sich bald auf, wurde filtriert und nach üblicher Behandlung durch Wasserdampf von *o*-Toluidin befreit. Aus dem Rückstand fällte man bei Gegenwart freier Essigsäure das Zink durch Schwefelwasserstoff aus, machte alsdann das Filtrat alkalisch und schüttelte es mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Auszuges hinterblieb ein Öl, das in Natronlauge völlig unlöslich war, dagegen glatt von Salzsäure aufgenommen wurde, also ohne Zweifel der Äthyläther eines Amido Eugenols war. Um zu prüfen, ob daneben vielleicht geringe Mengen freien Amido Eugenols entstanden seien, schüttelte man die alkalische Flüssigkeit andauernd mit Benzoylchlorid, doch schied sich keine Spur des in diesem Falle zu erwartenden Dibenzoats aus.

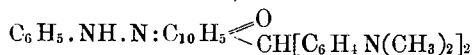
Greifswald, Chemisches Institut.

### 71. K. Auwers und F. Eisenlohr: Notiz über einige Oxyazoverbindungen.

(Eingegangen am 4. Januar 1908.)

In einer Reihe von Mitteilungen, die demnächst an anderer Stelle erscheinen werden, wird der Nachweis geführt, daß nicht nur die Äther, sondern auch die Ester der *o*- und *p*-Oxyazokörper und diese selbst Pheholderivate sind.

Nur eine Angabe haben wir in der Literatur finden können, die dieser Auffassung direkt widerspricht. Möhlau und Kegel<sup>1)</sup> haben durch Kondensation von Benzolazo- $\alpha$ -naphthol mit Tetramethyldiamidobenzhydrol eine Substanz erhalten, der sie die Formel



zuschreiben, und schließen aus ihren Beobachtungen, daß die *p*-Oxyazoverbindungen samt ihren Estern chinoiden Verbindungen seien. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 2858 [1900].