

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.

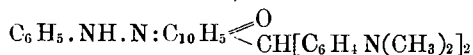
Greifswald, Chemisches Institut.

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 Kegel¹⁾ haben durch Kondensation von Benzolazo- α -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

¹⁾ Diese Berichte **33**, 2858 [1900].

Gründe, die sie für diese Ansicht beibringen, sind indessen anfechtbar, bis auf einen, der zwingend erscheint: bei der reduktiven Spaltung des Acetats jener Verbindung erhielten Möhlau und Kegel nämlich als einzige Reaktionsprodukte Acetanilid und das Amidonaphtholderivat

$$\begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2; \text{ Anilin konnte nicht nachgewiesen werden.}$$

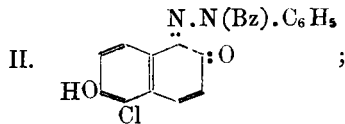
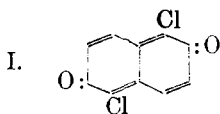
Wenn es auch nicht ausgeschlossen erschien, daß in diesem einzelnen Fall infolge der besonderen Natur des einen Substituenten ausnahmsweise die chinoide Nebenform eines *p*-Oxyazokörpers beständig sein könne, so war doch eine Nachprüfung der auffallenden Angabe geboten. Wir haben daher den Möhlau-Kegelschen Reduktionsversuch zweimal mit zwei verschiedenen Präparaten wiederholt; beide Male haben wir jedoch keine Spur von Acetanilid auffinden können, wohl aber Anilin und einen Körper, der nicht identisch mit jenem Amidonaphtholderivat war, sondern vermutlich ein Acetat von ihm darstellte. (Vergl. den experimentellen Teil.)

Da Atomwanderungen nach allen Analogien in diesem Fall nicht in Frage kommen, liegt in dem von uns untersuchten Körper das *O*-Acetat eines echten Azokörpers vor, und demgemäß verschwindet der vermeintliche Widerspruch.

Warum Möhlau und Kegel zu anderen Ergebnissen gelangt sind, läßt sich vorläufig nicht angeben; doch wird die Frage durch weitere Untersuchungen, die Hr. Möhlau selber zu übernehmen die Freundlichkeit hatte, voraussichtlich bald völlig geklärt werden.

Allerdings hat vor kurzem auch Willstätter der Auffassung, daß alle Oxyazoverbindungen Phenolderivate seien, widersprochen und vertritt auf Grund einer gemeinsam mit Parnas¹⁾ ausgeführten Arbeit die Ansicht, daß von den Oxyazokörpern der Ortho-Reihe nur ein Teil zu den Phenolen, ein anderer dagegen zu den Chinonen gehöre. Diese Meinung, die leider geeignet ist, die klare Sachlage zu verwirren, entbehrt jedoch der sicheren experimentellen Grundlage und läßt eine genügende Berücksichtigung der Ergebnisse früherer Untersuchungen auf diesem Gebiete vermissen.

Willstätter und Parnas erhielten durch Einwirkung von *asym.* Benzoylphenylhydrazin auf das Chinon I einen Körper, den sie für ein *N*-Benzoat von der chinoiden Formel II halten:



¹⁾ Diese Berichte **40**, 3971 [1907].

einmal seiner Bildung wegen, und zweitens, weil bei der reduktiven Spaltung der Substanz neben anderen, von ihnen nicht untersuchten Produkten Benzanilid entsteht. Dieser Schluß wäre vor Jahren zweifellos berechtigt gewesen. Inzwischen hatte aber Meldola¹⁾ gezeigt, daß bei der reduktiven Spaltung von *o*-Oxyazokörpern regelmäßig zwei Paare zusammengehöriger Reduktionsprodukte entstehen. Ferner hatte H. Goldschmidt²⁾ den Irrtum, in den er früher durch einseitige Berücksichtigung bestimmter Spaltungsprodukte verfallen war, erkannt und berichtigt; überdies hatte er schon vermutet, daß die von McPherson aus β -Naphthochinon und *asymmm.* Benzoylphenylhydrazin gewonnene Verbindung trotz ihrer Entstehung ein *N*-Ester sei. Endlich war bereits ein Teil der von Eckardt und mir erhaltenen Resultate in einer vorläufigen Mitteilung³⁾ bekannt gemacht worden und dadurch auf die Häufigkeit atomistischer Verschiebungen bei diesen Körpern hingewiesen. Es muß daher befremden, daß nach Willstätters ausdrücklich betonter Auffassung bei jenem Spaltungsversuch nur die Isolierung des Benzanilids von Interesse gewesen sei. Zum mindesten hätte die so einfach auszuführende Prüfung auf etwa daneben gebildetes Anilin angestellt werden müssen.

Wenn dann Willstätter und Parnas weiter schreiben: » β -Benzolazo- α -naphthol und α -Benzolazo- β -naphthol mit ihren Derivaten sind nicht nach einem und demselben Schema zu interpretieren«, und der Meinung sind, daß die ersteren Azokörper, die letzteren Chinonhydrazone seien, so bleiben auch für diese These die Autoren den experimentellen Beweis schuldig; denn sie stützen sich lediglich auf ältere Versuche von Goldschmidt und dessen Schülern über das Verhalten dieser Körper bei der Reduktion, ohne deren Richtigkeit und Vollständigkeit selber nachzuprüfen. Anlaß hierzu hätte aber um so mehr vorgelegen, als beispielsweise Goldschmidt und Brubacher⁴⁾ nach ihren eigenen Angaben bei der reduktiven Spaltung des Benzoylbenzolazo- β -naphthols nur 60 % der Theorie an Benzanilid erhalten haben, die Bildung weiterer Spaltungsprodukte mithin höchstwahrscheinlich war.

Da Hr. Willstätter uns mitteilte, daß er leider nicht in der Lage sei, seine Untersuchungen auf diesem Gebiete in nächster Zeit fortzusetzen und zu ergänzen, haben wir die notwendigen Nachprüfungen selber übernommen, um jeden Zweifel an der Sachlage möglichst rasch aus der Welt zu schaffen.

¹⁾ Meldola und Morgan, Soc. **55**, 114, (1889); Meldola und Hawkins, Soc. **63**, 923 (1893); Meldola und Buols, Soc. **63**, 930 (1893); Meldola und Hanes, Soc. **65**, 834 (1894).

²⁾ Goldschmidt und Löw-Beer, diese Berichte **38**, 1098 [1905].

³⁾ Diese Berichte **40**, 2154 [1907]. ⁴⁾ Diese Berichte **24**, 2307 [1891].

Zunächst haben wir nochmals die Reduktion des benzoyleierten β -Benzolazo- α -naphthols untersucht. Goldschmidt und Löw-Beer hatten durch vorsichtige Reduktion diesen Körper in eine alkaliunlösliche Hydrazoverbindung übergeführt. Auwers und Eckardt (a. a. O.) bestätigten dies und stellten gleichzeitig fest, daß bei energischerer Einwirkung in üblicher Weise das Molekül gespalten wird und reichliche Mengen von Anilin und dem *N*-Benzoat des 2-Amido-1-naphthols entstehen. Benzanilid wurde bei diesen Versuchen damals nicht beobachtet.

Tatsächlich entsteht es aber; denn als wir 2.5 g jenes benzoyleierten Azokörpers mit Zink und Essigsäure spalteten und das Reaktionsgemisch nach einem in der Zwischenzeit bei ähnlichen Versuchen ausgearbeiteten, verbesserten Verfahren aufarbeiteten, konnten wir Benzanilid ohne Schwierigkeit in reinem Zustand isolieren. Die Menge war zwar gering, jedoch immerhin größer, als wir nach jenen früheren Versuchen erwartet hatten.

Daß das isomere Benzoyl- α -benzolazo- β -naphthol bei der reduktiven Spaltung nicht einfach in Benzanilid und Amidonaphthol zerfällt, ließ sich noch leichter zeigen, denn wir erhielten bei zwei Versuchen neben Benzanilid reichliche Mengen von Anilin, das durch die Chlorkalkreaktion und die Überführung in sein Benzoylderivat identifiziert wurde.

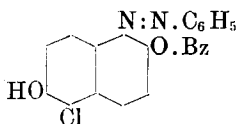
Auch das dem Anilin entsprechende, von Goldschmidt und Brubacher gleichfalls nicht erwähnte Spaltungsprodukt, das *N*-Benzoat des 1-Amido-2-naphthols, wurde isoliert. Da der Körper noch nicht bekannt zu sein scheint, stellten wir ein Vergleichspräparat durch partielle Verseifung des entsprechenden Dibenzoats dar und konnten durch direkten Vergleich die Identität beider Präparate feststellen.

Von einem grundsätzlich verschiedenem Verhalten der Derivate des α -Benzolazo- β -naphthols und des β -Benzolazo- α -naphthols bei der Reduktion, wie es Willstätter vermutet, kann mithin nicht die Rede sein; vielmehr zerfallen sie nach dem gleichen Schema. Nur um Unterschiede in den Mengenverhältnissen der Spaltungsprodukte, wie man sie ganz allgemein beobachtet, handelt es sich. Damit fallen Willstätters Schlüsse dahin.

Nach diesen Vorversuchen führte auch die Nacharbeitung der Willstätter-Parnasschen Versuche zu dem erwarteten Ergebnis. Das nach ihren Angaben gewonnene Benzoat lieferte — es wurden zwei Versuche mit zwei verschiedenen Präparaten angestellt — bei der Reduktion neben Benzanilid Anilin, das wie in den übrigen Fällen nachgewiesen wurde.

Das von Willstätter und Parnas erwähnte, schwer lösliche Naphthalinderivat haben wir gleichfalls erhalten. Soviel wir bei unseren, in kleinem Maßstab ausgeführten Versuchen feststellen konnten, besteht es aus einem Gemisch von zwei alkalilöslichen Substanzen. Die eine ist in Säuren unlöslich, die andere, die in überwiegender Menge entsteht, wird zwar von starker Salzsäure aufgenommen, scheidet sich aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder ab. In dem ersten Produkt liegt vermutlich das *N*-Benzoat eines substituierten Amidonaphthols oder eine Benzenylbase vor, in der zweiten die nur schwach basische Stammsubstanz. Da es für uns lediglich darauf ankam zu ermitteln, ob auch in diesem Teil der Spaltungsprodukte der Rest der Benzoesäure enthalten sei, haben wir das Rohprodukt sorgfältig von etwa noch beigemengtem Benzanilid befreit und dann mit starker Salzsäure im Rohr erhitzt. Unter den Reaktionsprodukten konnte Benzoesäure mit Sicherheit nachgewiesen werden.

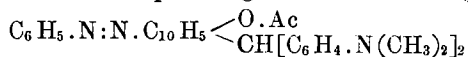
Es liegt somit kein Grund vor, die fragliche Substanz als Benzoylphenylhydrazon eines Oxylchloronaphthochinons aufzufassen; vielmehr wird man nach Analogien in ihr ein *O*-Benzoat von der Formel



erblicken dürfen. Der strenge Beweis hierfür würde sich vermutlich am leichtesten durch eine sorgfältige Untersuchung des zugehörigen Dibenzoats erbringen lassen, doch glauben wir, einstweilen von weiteren Versuchen absehen zu dürfen.

Experimentelles.

Reduktive Spaltung der Verbindung



Michlersches Hydrol wurde nach den Angaben von Möhlau und Kegel in alkoholischer Lösung mit Benzolazo- α -naphthol kondensiert und das Reaktionsprodukt, das die angegebenen Eigenschaften zeigte, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert.

Bei dem ersten Versuch erhielten wir ein Präparat, das sich, wie jene Autoren angeben, bei 123° zersetzte, ohne zu schmelzen. Ein zweites Präparat konnte aus Alkohol in besser ausgebildeten, bräunlich gelben Krystallen gewonnen werden und besaß einen deutlichen Schmelzpunkt bei 127—128°.

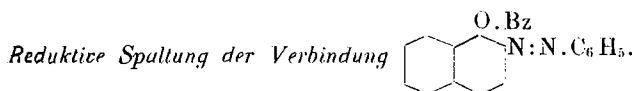
Beide Proben wurden in folgender Weise gespalten:

Zu einer Lösung der Substanz in kaltem Eisessig setzte man unter Umschütteln und Kühlung so lange Zinkstaub hinzu, bis die dunkle Farbe fast

völlig verschwunden war, filtrierte vom Zinkschlamm ab, säuerte das Filtrat mit Salzsäure an und zog es wiederholt mit Äther aus. Die ätherischen Auszüge hinterließen in beiden Versuchen nach dem Eindunsten geringe Mengen einer hellbraunen Substanz, die anscheinend nicht ganz reines Ausgangsmaterial darstellte. Durch kochendes Wasser ließ sich kein Acetanilid aus der Masse ausziehen, denn es ging so gut wie nichts in das Wasser hinein. Schließlich kochte man beide Rückstände einige Zeit mit starker Salzsäure und blies durch die alkalisch gemachte Flüssigkeit Wasserdampf. Im Destillat konnte keine Spur von Anilin nachgewiesen werden, während ein Parallelversuch, bei dem eine sehr geringe Menge Acetanilid in gleicher Weise verarbeitet worden war, Anilin als Spaltungsprodukt lieferte.

Die mit Äther ausgezogenen, essig-salzsäuren Lösungen wurden mit Alkali schwach übersättigt und gleichfalls mit Wasserdampf behandelt. In beiden Fällen ging reichlich Anilin über, das außer an der Chlorkalkreaktion durch Überführung in Tribromanilin erkannt wurde.

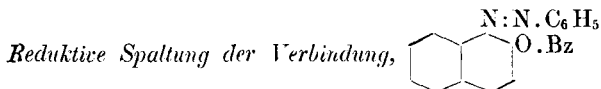
Im Kolben blieb eine Substanz zurück, die aus Benzol in bräunlichen, glänzenden Blättchen kristallisierte. Auf die Keindarstellung dieses Körpers haben wir verzichtet und nur festgestellt, daß er nicht identisch war mit dem von Möhlau und Kegel beschriebenen *p*-Amidonaphtholtetramethyldiamidodiphenylmethan.



2.5 g eines von früheren Versuchen stammenden Präparates, das den richtigen Schmelzpunkt 190° besaß, wurden in essigsaurer Lösung nach Zusatz von Zinkstaub 15—20 Minuten gekocht. Man engte die vom Zink abfiltrierte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein, verdünnte mit Alkohol, fällte das gelöste Zink durch Schwefelwasserstoff aus, verjagte aus dem Filtrat durch Eindampfen den Alkohol, setzte verdünnte Schwefelsäure und Wasser hinzu und zog schließlich die Flüssigkeit mehrfach mit Äther aus. Die dunkel gefärbten ätherischen Extrakte wurden wiederholt mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, dann getrocknet und eingedampft, worauf man den Rückstand in siedendem Benzol aufnahm und einige Stunden mit Tierkohle kochte. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung schieden sich teils farblose, teils schwach violett gefärbte Blättchen ab, die bei $160\text{--}160.5^\circ$ schmolzen, auch das Aussehen von Benzanilid besaßen und, gemischt mit dieser Substanz, ihren Schmelzpunkt nicht änderten. Es lag somit Benzanilid vor.

Die alkalischen Ausschüttlungen wurden angesäuert und die ausgeschiedenen Flocken in Äther aufgenommen. Beim Verdunsten hinterblieben Kristalle, die ohne weitere Reinigung bei 189° schmolzen und das bereits bei früheren Versuchen erhaltene *N*-Benzoat des 2-Amido-1-naphthols darstellten.

Die ursprüngliche, mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit enthielt Anilin. Das daneben vermutlich in geringer Menge vorhandene Amido-naphthol haben wir nicht zu isolieren versucht.



Dieses Benzoat ließ sich, wie eine Reihe von Versuchen zeigte, am vorteilhaftesten nach der von Meldola und Morgan¹⁾ gegebenen Vorschrift darstellen und stimmte in seinen Eigenschaften mit den Angaben dieser Chemiker überein.

Es wurden zwei Spaltungsversuche angestellt: einer mit 3 g und einer mit 6 g, bei denen die Substanz jedesmal 40–45 Minuten mit Zinkstaub und Eisessig gekocht wurde.

Im ersten Fall wurde das Reaktionsgemisch im wesentlichen ebenso wie bei dem eben beschriebenen Reduktionsversuch aufgearbeitet. Dabei wurden neben Benzanilid, das mit einer niedriger schmelzenden Substanz, vielleicht einer Benzenylbase, verunreinigt war, reichliche Mengen von Anilin erhalten, das mit Wasserdampf übergetrieben, in üblicher Weise identifiziert und schließlich noch in Benzanilid übergeführt wurde.

Um von dem zugehörigen Spaltungsprodukt, dem *N*-Benzoat des 1-Amido-2-naphthols eine etwas größere Menge zu gewinnen, stellte man den zweiten Versuch ein, bei dem man die vom Zink abfiltrierte Flüssigkeit direkt in stark verdünnte Salzsäure einfließen ließ. Es schied sich ein starker, dunkelvioletter Niederschlag aus, der zur Entfernung von Benzanilid mit Natronlauge und Äther behandelt wurde. Das Benzanilid gewann man nach dem Verdunsten des Äthers durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in reinem Zustand. Aus der alkalischen Lösung wurde das *N*-Benzoat durch Säure wieder in Freiheit gesetzt, mit der beim ersten Versuch erhaltenen Menge vereinigt und nun durch Auskochen mit Benzol, in dem es sehr schwer löslich war, von färbenden Verunreinigungen befreit. So wurde eine kleine Menge farbloser Krystalle erhalten, die zwar etwas tiefer als das reine Vergleichspräparat schmolzen, nämlich bei 225° statt 232°, jedoch dessen Schmelzpunkt beim Mischen nicht veränderten und in Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen mit jenem übereinstimmten.

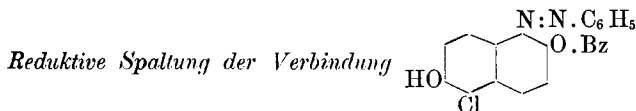
Zur Gewinnung des Vergleichspräparats wurde das nach Sachs²⁾ dargestellte Dibenzoat des 1-Amino-2-naphthols mit alkoholischer Natronlauge gekocht. Als nach etwa 2 Minuten ein Farbumschlag von violett in grün eingetreten war, goß man in Wasser und fällte das entstandene *N*-Benzoat mit Säure aus. Der fein verteilte Niederschlag war nur leicht violett gefärbt; dagegen sahen die aus heißem Alkohol oder Eisessig gewonnenen glasglänzenden Krystalle nahezu schwarz aus, lieferten aber beim Verreiben wieder ein hellviolettees Pulver. Schmp. 232–233°. Im allgemeinen schwer löslich.

0.3357 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 759 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.3. Gef. N 5.8.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 55, 115 [1889].

²⁾ Diese Berichte 39, 3024 [1906].



Die Substanz wurde aus 2,6-Dioxynaphthalin auf dem von Willstätter und Parnas vorgeschriebenen Weg dargestellt; alle Angaben der Autoren über die einzelnen Zwischenprodukte können wir bestätigen.

Zur Reduktion und Spaltung wurde der Körper mit Eisessig und Zinkstaub so lange gekocht, bis die farblos gewordene Lösung sich wieder zu färben begann.

Bei einem Vorversuch neutralisierte man das Filtrat vom Zinkschlamm vorsichtig mit 2-prozentiger Natronlauge, fügte einige Tropfen Essigsäure hinzu und leitete Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Es ging eine geringe Menge Anilin über, das durch Chlorkalk nachgewiesen wurde.

Bei dem Hauptversuch, für den jedoch auch nur 0.7 g verwendet wurden, versetzte man das Filtrat so lange mit Wasser, bis keine weitere Vermehrung des anfangs weißen, sich jedoch allmählich verfärbenden Niederschlags wahrzunehmen war. Dann filtrierte man ab, versetzte das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, zog die Flüssigkeit mehrfach mit Äther aus, machte sie dann eben alkalisch und behandelte mit Wasserdampf. Wieder enthielt das Destillat Anilin, das diesmal auch in Form von Benzanilid isoliert wurde.

Wenn auch genaue Mengenbestimmungen nicht möglich waren, so konnte doch aus der Quantität des umkrystallisierten, reinen Benzanilids schätzungsweise geschlossen werden, daß mindestens 10% des ursprünglichen Benzoats bei der Spaltung in Anilin und das entsprechende Naphthalinderivat zerfallen waren.

Der oben erwähnte Niederschlag wurde mit verdünnter Natronlauge verrieben. Die Hauptmasse ging mit grüner Farbe in Lösung, der Rückstand erwies sich als Benzanilid. Ebenso bestand der Verdunstungsrückstand der ätherischen Auszüge aus einem Gemisch von Benzanilid und dem alkalilöslichen Produkt.

Salzsäure fällte aus der Lauge dunkelviolette, krystallinische Flocken, die sich zum größten Teil in konzentrierter Salzsäure mit violetter Farbe lösten. Beim Verdünnen mit Wasser fiel die Substanz wieder aus. Da eine Trennung und Reindarstellung der beiden Substanzen bei der geringen Menge nicht möglich war, behandelte man das Gemisch nochmals mit Natronlauge, um etwa noch anhaftendes Benzanilid wegzuschaffen, und erhitzte das wiederausgefällte Produkt mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 140°. Der Rohrinhalt wurde mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten hinterblieben Krystalle einer Säure, die sich durch Löslichkeitsverhältnisse, Geruch, Sublimationsfähigkeit, Schmelzpunkt und direkten Vergleich als Benzoesäure erwies.

Greifswald, Chemisches Institut.