

Natriumselenid behufs näherer Charakterisierung in die entsprechende Benzylverbindung übergeführt haben, und zwar erhielten wir für sie den richtigen Schmp. 45°. Das aus dem Alkohol umkrystallisierte Dibenzylselenid scheidet sich in Form prachtvoller, farbloser Prismen aus. Auch die Nebenprodukte der Reaktion (Na_2SO_3 und Na_2S bei Hydrosulfit, Na_2SO_3 bei Rongalit) erwiesen sich beim Selen als ganz dieselben, wie beim Tellur. Die Reaktion verläuft demnach in beiden Fällen in ganz analoger Weise.

Schließlich haben wir auch Schwefel mit alkalischer Hydrosulfitlösung unter denselben Versuchsbedingungen wie Tellur und Selen behandelt. Doch erwies sich, daß hierbei nur sehr wenig in Lösung geht (etwa 8% der gesamten Menge), während Tellur in derselben Zeit vollständig gelöst wird.

Zum Schluß wollen wir darauf hinweisen, daß die Reaktion zwischen Te und Se und einer alkalischen Hydrosulfit-Lösung in kleinen Mengen in einem zugeschmolzenen Reagensglase so schnell und glatt verläuft, daß man sie als Vorlesungsversuch zur Darstellung von Natriumtellurid bzw. -selenid empfehlen kann.

Die Hauptergebnisse der im Obigen kurz beschriebenen Versuche lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Einwirkung von Natriumhydrosulfit und von Rongalit auf Tellur und Selen in alkalischer Lösung wurde untersucht.
2. Zum ersten Mal wurde hierbei Natriumtellurid als Hydrat in kristallinischem Zustande erhalten.
3. Es ist ein bequemes Verfahren zur Herstellung von Natriumtellurid bzw. -selenid in größeren Mengen ausgearbeitet worden.
4. Benzyltellurid ist dargestellt und analysiert worden.

189. K. v. Auwers und F. Michaelis:

Über die Bildung von Mono- und Dis-azoverbindungen aus Phenolen und Phenoläthern.

(Eingegangen am 3. April 1914).

Die vorliegende Arbeit verdankt einem Zufall ihre Entstehung. Bei Gelegenheit systematischer Untersuchungen über die Wanderungsfähigkeit von Säureresten in den Molekülen organischer Verbindungen war es erwünscht, auch die Acylderivate des *o*-Benzolazo-*p*-äthylphenols nach dieser Richtung zu prüfen. Zur Darstellung dieser noch nicht bekannten Azoverbindung kuppelte man in bekannter Weise *p*-Äthylphenol, das aus Äthylbenzol über die Sulfosäure bereitet worden war, in natronalkalischer Lösung mit Diazobenzol.

Wider Erwarten entstand jedoch als Hauptprodukt ein Disazokörper, selbst dann, wenn das Phenol im Überschuß angewandt wurde. Es war dies um so überraschender, als bekanntlich *p*-Kresol unter den üblichen Bedingungen nur ein Mono-azoderivat liefert und zu der Zeit, als diese Versuche angestellt wurden, Azokörper mit zwei zum Hydroxyl orthoständigen Azogruppen überhaupt noch nicht bekannt waren.

Die Versuche wurden damals abgebrochen und sind erst nach einer Reihe von Jahren von uns wieder aufgenommen worden. Dabei wurden zunächst alle früheren Beobachtungen in vollem Umfange bestätigt, doch fiel es auf, daß sich das vermeintliche *p*-Äthylphenol trotz aller Reinigungsversuche regelmäßig ein paar Grade unter dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt — 45° — verflüssigte und keinen völlig einheitlichen Eindruck machte. Die weitere Untersuchung ergab dann bald, daß das als chemisch rein bezogene »Äthylbenzol« in Wirklichkeit zum größten Teil aus *p*-Xylol bestand, alle Kuppelungsversuche also im wesentlichen mit *p*-Xylenol¹⁾ angestellt worden waren. Reines *p*-Äthylphenol lieferte dagegen der allgemeinen Regel entsprechend nur ein Mono-azoderivat.

Wenn auch nach dieser Aufklärung des Sachverhaltes von irgend welcher Anomalie nicht mehr die Rede sein konnte, so blieb die große Neigung des *p*-Xylenols, Disazokörper zu bilden, doch immerhin eine bemerkenswerte Tatsache. Auch wenn man das Mengenverhältnis gerade umgekehrt wählte, d. h. auf 2 Mol.-Gew. Phenol 1 Mol.-Gew. Diazobenzol anwandte, erhielt man reichliche Mengen Disazokörper. Ähnlich verlief die Kuppelung in soda-alkalischer Lösung. Erst als in essigsaurer Lösung gearbeitet wurde, entstand fast nur Monoazoverbindung.

Diese Beobachtungen regten dazu an nachzuforschen, ob etwa auch bei anderen einwertigen Phenolen, soweit sie ihrer Struktur nach zur Bildung von *o,p*-Disazokörpern befähigt sind, ähnliche Verhältnisse bestehen.

Daß das einfachste Phenol, sowie das *o*- und *m*-Kresol bei passender Arbeitsweise in glatter Reaktion Mono-azoderivate liefern, ist bekannt. Allerdings bilden sich in größerer Konzentration kleine Mengen der Disazoverbindungen, doch läßt sich durch genügende Verdünnung deren Bildung ganz zurückdrängen²⁾. Dagegen entstehen bei der Kuppelung äquimolekularer Mengen von Diazobenzol mit

¹⁾ Reines *p*-Xylenol schmilzt bei 75°, während der Schmelzpunkt jener Gemische zwischen 40° und 42° zu liegen pflegte.

²⁾ H. Goldschmidt und Koppeler, B. 33, 898 [1900].

Thymol oder Carvacrol, die in ihrem Bau dem *p*-Xylenol entsprechen, reichliche Mengen von Disazoverbindung. Das geht schon aus den Angaben von Mazzara und Pozzetto¹⁾ hervor und wurde von uns bestätigt.

Auch das *sym. m*-Xylenol verhält sich ähnlich wie das *p*-Derivat, während beim *vic. o*-Xylenol die Neigung zur Bildung von Disazokörpern zwar noch vorhanden, aber wesentlich abgeschwächt ist.

Die verschiedene Leichtigkeit, mit der die drei isomeren Xylenole Disazokörper bilden, ergibt sich aus der folgenden kleinen Tabelle. Es war jedesmal 1 g Phenol in 1 ccm 1-prozentiger Natronlauge gelöst und unter möglichst gleichen Bedingungen mit der äquimolekularen Menge Diazobenzolchlorid versetzt worden.

<i>p</i> -Xylenol	Mono-Derivat: 0.8 g	Dis-Derivat: 0.7 g
<i>sym. m</i> -Xylenol . .	1.0 »	0.6 »
<i>vic. o</i> -Xylenol . . .	1.4 g	0.1 »

Vergleichende Versuche mit Thymol und Carvacrol, die mit je 2 g unter sonst gleichen Verhältnissen angestellt wurden, lieferten folgende Zahlen:

Thymol . .	Mono-Derivat: 1.5 g	Dis-Derivat: 1.15 g
Carvacrol .	1.4 »	1.00 «

Übrigens geben diese Tabellen nur ein sehr rohes Bild, da bei der gewählten Verdünnung manche Monoazverbindungen schon zum Teil als schwer lösliche Alkalisalze ausfallen und sich auf diese Weise der weiteren Umsetzung entziehen. Dies gilt besonders für das *vic. o*-Xylenol. Wir haben daher die Versuche mit dem *sym. m*-Xylenol und dem *vic. o*-Xylenol zum Vergleich in 1-prozentiger wäßrig-alkoholischer Natronlauge wiederholt und dabei die folgenden Zahlen erhalten:

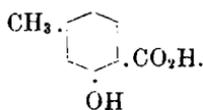
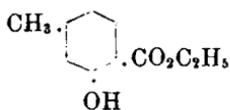
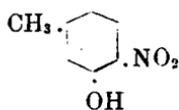
<i>sym. m</i> -Xylenol . .	Mono-Derivat: 1.1 g	Dis-Derivat: 0.55 g
<i>vic. o</i> -Xylenol . .	1.25 »	0.3 »

Der Unterschied zwischen den beiden Phenolen ist also unter diesen Bedingungen geringer, aber immer noch deutlich.

Nach den bisherigen Beobachtungen nimmt bei den einwertigen Phenolen der Benzolreihe die Fähigkeit zur Bildung von Disazokörpern mit der Zahl der Alkylgruppen zu; bei den Monoalkyl-Derivaten sind zwar Ansätze dazu vorhanden, in ausgeprägtem Masse tritt jedoch diese Erscheinung erst bei den dialkylierten Verbindungen auf. Ob sie bei passenden Trialkylphenolen noch mehr gesteigert ist, soll noch geprüft werden.

¹⁾ G. 15, 52, 214 [1885].

Ersetzt man eine der beiden Alkylgruppen durch Substituenten wie NO_2 , CO_2R , CO_2H , so verschwindet nicht nur die Neigung, sondern vielfach anscheinend auch die Fähigkeit zur Bildung von Disazokörpern, denn nach unseren Versuchen lassen sich beispielsweise die dem *p*-Xylenol analog gebauten Phenole:



unter den üblichen Bedingungen nur einmal mit Diazobenzol kuppeln. Es kommt mithin nicht nur auf Zahl und Stellung der Substituenten an, sondern wesentlich auch auf deren Art. Die eben aufgeführten Phenole liefern nur *p*-Oxy-azoderivate; der *ortho*-ständige Substituent verhindert oder erschwert also den Eintritt einer zweiten Azogruppe in *ortho*-Stellung in ähnlicher Weise, wie dies auch ein *ortho*-ständiger Azorest tut.

Beobachtungen über den Einfluß von Substituenten aller Art auf die Kuppelung finden sich in großer Menge zerstreut in der Literatur, und zweifellos ist in technischen Kreisen noch weit mehr hierüber bekannt. Leider sind aber, soweit wir sehen konnten und von berufenster Seite bestätigt erhielten, diese Erfahrungen nirgends zusammengestellt und systematisch bearbeitet worden, so daß man sich schwer ein Bild von den Verhältnissen machen kann. Doch geht aus zahlreichen Angaben mit genügender Deutlichkeit hervor, daß negative Substituenten in der Regel die Kuppelungsfähigkeit eines Phenols herabsetzen oder auch ganz vernichten können. Den Halogenen kommt dabei eine verhältnismäßig schwache Wirkung zu, während die Nitro- und namentlich die Aldehyd-Gruppe¹⁾ sehr starken Einfluß besitzen. Schwankend ist die Rolle, die das Carboxyl spielt, denn während manche Phenol-carbonsäuren, obwohl sie Wasserstoff in *ortho*- und *para*-Stellung zum Hydroxyl besitzen, nach den bisherigen Versuchen nur Monoazokörper liefern, lassen sich Salicylsäure und *m*-Oxy-benzoesäure mit Leichtigkeit in Disazoverbindungen überführen. Bestimmte, ins einzelne gehende Regeln, können daher zur Zeit kaum aufgestellt werden, zumal auch zu berücksichtigen ist, daß vielfach die Versuchsbedingungen für das Gelingen oder Nichtgelingen einer Kuppelung ausschlaggebend sind, wie beispielsweise die Auffindung des Tris-benzolazo-phenols gelehrt hat²⁾.

¹⁾ Vergl. Borsche, B. 34, 2094 [1901].

²⁾ Grandmougin und Freimann, B. 40, 2662 [1907]; J. pr. [2] 78, 384 [1908]; Heller, J. pr. [2] 76, 58 [1907]; 77, 189 [1908]; 81, 184 [1910].

Gleichwohl läßt sich aus der Gesamtheit der bis jetzt vorliegenden Beobachtungen mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit folgern, daß im allgemeinen Anhäufung von Alkylen im Molekül eines Phenols den Kuppelungsprozeß in umgekehrtem Sinne beeinflusst, wie der Eintritt von negativen Substituenten. Da bekanntlich H. Goldschmidt¹⁾ und seine Mitarbeiter bewiesen haben, daß bei der Kuppelung in ätzalkalischer Lösung nur die durch Hydrolyse aus ihren Alkalisalzen in Freiheit gesetzten Mengen von Phenol und Diazoverbindung auf einander einwirken, erscheint jene Regel ohne weiteres verständlich, da die positiven Alkyle im Gegensatz zu negativen Substituenten den Säurecharakter des Phenols abschwächen und damit die Hydrolyse erleichtern. Auch haben bereits Goldschmidt und Keppeler²⁾ beim Thymol eine ungewöhnlich große Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt und im Zusammenhang damit vermutet, daß dieses Phenol in alkalischer Lösung erheblich stärker hydrolysiert sei, als die einfachsten Phenole.

Das Entscheidende für die Bildung von Disazokörpern neben den Monoderivaten ist indessen weniger die Kuppelungsgeschwindigkeit des Phenols, als die des Monoazokörpers. Nur dann wird beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Phenol und Diazoverbindung der Disazokörper in nennenswertem Betrage gebildet werden, wenn das zunächst entstandene Monoderivat ähnlich rasch kuppelt, wie das ursprüngliche Phenol. Beim gewöhnlichen Phenol und den Kresolen ist offenbar der Unterschied in der Kuppelungsgeschwindigkeit des Stammkörpers und der Monoazoverbindung sehr groß; bei den Monoazoderivaten der Xylenole, des Thymols und des Carvacrols ist dagegen durch den Eintritt der Alkyle deren Reaktionsgeschwindigkeit so erhöht, daß sie mit den Phenolen in Wettbewerb treten können, obwohl auch diese eine größere Kuppelungsgeschwindigkeit besitzen, als ihre niedrigen Homologen. Die Steigerung der Kuppelungsgeschwindigkeit muß daher bei den Monoazokörpern prozentual wesentlich stärker sein, als bei den Stammsubstanzen.

Am reichlichsten entstehen die Disazokörper regelmäßig bei der Kuppelung in ätzalkalischer, etwas weniger reichlich in soda-alkalischer Lösung; in essigsaurer Flüssigkeit tritt ihre Bildung ganz zurück.

Im einzelnen haben jedoch auch die Versuchsbedingungen Einfluß auf das Mengenverhältnis. So ändern sich beispielsweise mit der Konzentration der Natronlauge die Ausbeuten an Disazoverbindung sehr wesentlich, wie die folgenden Versuche zeigen, bei denen jedesmal 2 g *sym.*-*m*-Xylenol und 2 g Ätznatron in der angegebenen

¹⁾ B. 80, 670, 2075 [1897]; 32, 355 [1899]; 33, 893 [1900].

²⁾ B. 33, 901 [1900].

Menge Wasser mit der äquimolekularen Menge Diazobenzol versetzt wurden.

Menge des Wassers: 100 cem	Mono-Derivat: 1.2 g	Dis-Derivat: 2.0 g
200 »	1.8 g	1.2 g
400 »	2.45 g	0.65 g

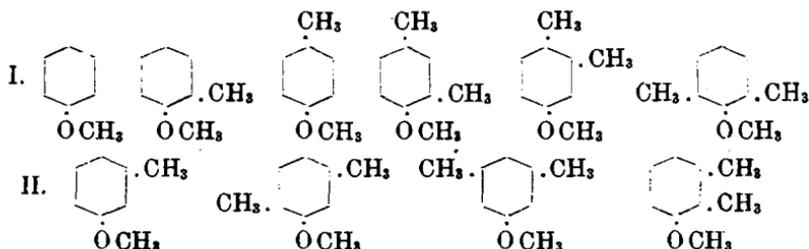
Bekanntlich wird nach den Beobachtungen von H. Goldschmidt und anderen Forschern die Kuppelung durch überschüssiges Alkali verlangsamt und durch Verdünnung beschleunigt. Die Zahlen zeigen, daß die Kuppelungsgeschwindigkeit des Phenols mit zunehmender Verdünnung rascher wächst, als die des Monoazokörpers, daher erfahrungsgemäß die Menge der Disazoverbindung mit sinkender Konzentration immer mehr abnimmt. Man kann folglich die Bildung des Disazokörpers im allgemeinen durch Steigerung der Konzentration befördern, doch kommt man hierbei rasch an eine Grenze, da die Alkalisalze der Monoazokörper in Gegenwart von überschüssigem Alkali verhältnismäßig schwer löslich zu sein pflegen. Es wird daher für jedes der hier in erster Linie in Betracht kommenden Phenole eine mittlere Konzentration des Alkalis geben, die für die Bildung von Disazokörper am günstigsten ist.

Daß man aus jenen Phenolen durch Kuppelung mit 2 Mol.-Gew. Diazobenzol glatt und ausschließlich die Disazoverbindungen erhält, braucht kaum besonders bemerkt zu werden. Eher verdient Erwähnung, daß auch das Diazo-*m*-xylol, das in gewissen Fällen erheblich langsamer kuppelt als das Diazobenzol, mit jenen Phenolen Gemische von Mono- und Dis-azokörpern liefert, wenn man es in äquimolekularer Menge mit ihnen zusammenbringt. Bei einem Versuch, der mit 4 g *symm. m*-Xylenol in 1-prozentiger Natronlauge angestellt worden war, wurden neben 4.9 g Monoderivat 1.1 g Disazokörper erhalten. Ob die geringere Ausbeute an Dis-Verbindung auf das schwächere Kuppelungsvermögen der Diazoverbindung zurückzuführen ist, oder darauf, daß sich das Monoderivat zum größten Teil als schwer lösliches Salz ausgeschieden hatte, wurde nicht untersucht.

Sämtliche, von uns dargestellte Monoazoverbindungen jener Phenole gehören der *para*-Reihe an. Wenn dies auch an sich so gut wie selbstverständlich ist, so haben wir es doch in einer Reihe von Fällen noch dadurch besonders bewiesen, daß wir die Benzoylderivate dieser Azokörper in die entsprechenden Hydrazoverbindungen verwandelten. In allen Fällen entstanden ausschließlich alkali-unlösliche Hydrazokörper, die nur schwer durch weitere Reduktion spaltbar waren, ein Verhalten, das für die Derivate der *para*-Reihe charakteristisch ist.

Während unserer Arbeit veröffentlichten K. H. Meyer und Lenhardt¹⁾ die interessante Beobachtung, daß auch die Äther mancher Phenole kuppelungsfähig sind. Wir prüften daraufhin, ob sich auch bei Phenoläthern der reaktionsfördernde Einfluß von Alkylen bemerkbar mache, und fanden hier noch schärfer ausgeprägte Gesetzmäßigkeiten.

Untersucht wurden folgende einkernige Phenoläther:



Als Diazokomponente wurde Azophorrot²⁾ angewandt, das in äquimolekularer Menge zur Lösung des Äthers in Eisessig gegeben wurde. Die Gemische ließ man in einem kalten Raum stehen und filtrierte von Zeit zu Zeit die ausgeschiedenen Produkte ab.

Von den 6 Äthern der ersten Gruppe kuppelte keiner, die 4 Äther der zweiten Gruppe kuppelten dagegen sämtlich, wenn auch mit sehr ungleicher Geschwindigkeit. Bei weitem am raschesten verlief die Reaktion beim *m*-Xylenoläther; dann folgte in weitem Abstand der Äther des *para*-Derivates; noch weit langsamer reagierte der *o*-Xylenoläther. Beispielsweise wurden aus je 1.7 g der drei Äther an Kuppelungsprodukt erhalten:

	nach 12 Stdn.	1 Tag	3 Tgn.	5 Tgn.	7 Tgn.	15 Tgn.	zus.
	g	g	g	g	g	g	g
<i>m</i> -Xylenoläther . .	1.65	0.55	0.55	—	—	—	2.75
<i>p</i> - » . .	0.2	—	0.75	0.35	0.3	0.2	1.8
<i>o</i> - » . .	—	0.3	0.15	0.15	0.15	0.5	1.25

Die Zahlen erheben keinen Anspruch auf große Genauigkeit; auch wurden die Versuche nicht zu Ende geführt, denn beim *o*-Xylenoläther schieden sich auch nach Verlauf von 4 Wochen noch immer geringe Mengen Azokörper ab. Noch langsamer verlief anscheinend die Reaktion beim *m*-Kresol-methyläther, doch sind in diesem Fall die einzelnen Ausscheidungen nicht gewogen worden. Als nach 6 Wochen der immer noch im Gang befindliche Versuch abgebrochen wurde, war die Kuppelung annähernd vollständig.

¹⁾ A. 398, 74 ff. [1913].

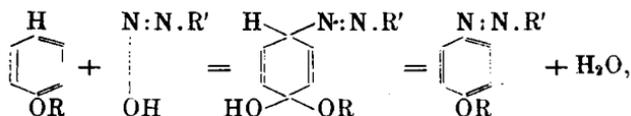
²⁾ Für gütige Überlassung einer größeren Menge dieses Präparates sagen wir der Direktion der Höchster Farbwerke verbindlichsten Dank.

Nach den skizzierten Versuchen scheinen unter den angegebenen Bedingungen nur solche einkernige Phenoläther kuppelungsfähig zu sein, die erstens in *meta*-Stellung zur Äthergruppe ein Alkyl und zweitens eine freie *para*-Stellung besitzen. Daß keine Kuppelung in *ortho*-Stellung stattfindet, ist nicht auffallend, da ja auch aus den freien Phenolen *o*-Oxy-azoverbindungen weniger leicht entstehen als die *para*-Derivate. Dagegen ist die Wirksamkeit des *meta*-ständigen Alkyls sehr bemerkenswert. Um sicher zu gehen, haben wir die meisten Versuche mehrfach wiederholt, doch ist es uns in keinem Fall gelungen, Anisol oder *o*-Kresol-methyläther oder *vic. m*-Xylenol-methyläther zur Kuppelung zu bringen. Allerdings schieden sich auch bei diesen Versuchen im Laufe der Zeit kleine Mengen bräunlicher Substanzen ab, aber dasselbe geschah auch, wenn man Lösungen des Azophorrot-Präparates in Eisessig allein lange Zeit stehen ließ. Es handelte sich also offenbar nur um Zersetzungsprodukte dieses Körpers. Auch ist die Bildung der Azokörper, sobald sie in wägbaren Mengen entstehen, nicht zu übersehen, da sie sich ausnahmslos in prächtigen Krystallen abscheiden, die mit jenen amorphen Produkten nichts gemein haben.

Bezeichnend für den Einfluß der Alkyle nach Zahl und Stellung ist auch die Kuppelungsgeschwindigkeit der einzelnen Äther. Sie ist, wie bemerkt, am geringsten bei dem Äther des *m*-Kresols; sie steigt, wenn die Wirkung des *meta*-ständigen Methyls durch ein zweites — *ortho*-ständiges — Methyl verstärkt wird; sie erreicht endlich ihren Höhepunkt, wenn auch dieses zweite Methyl sich in *meta*-Stellung befindet.

Zweifelhaft könnte nur noch sein, ob die Indifferenz des *vic. m*-Xylenoläthers tatsächlich durch das Fehlen der *meta*-ständigen Gruppe bedingt ist, oder etwa eine Folge der Einschachtelung des Methoxyls zwischen zwei *ortho*-Substituenten ist. Diese Frage soll noch aufgeklärt werden.

Die Entstehung von Azoverbindungen aus Phenoläthern läßt sich nach dem von Meyer und Lenhardt angenommenen Schema:



ungezwungen erklären, und es ist das unbestreitbare Verdienst dieser Forscher, durch ihre überraschende Entdeckung eine starke Stütze dafür erbracht zu haben, daß eine derartige Anlagerung von Diazoverbindungen an den Benzolkern, wie sie für den Kuppelungsprozeß

der freien Phenole seit langem theoretisch erörtert worden ist, tatsächlich möglich erscheint.

Eine andere Frage ist, ob man mit K. H. Meyer den Schluß ziehen soll, daß dieser Reaktionsverlauf auch bei den freien Phenolen und Enolen die Regel bildet. Experimentelle Beweise hierfür liegen bis jetzt nicht vor. Im Gegenteil konnten Dimroth¹⁾ und seine Mitarbeiter einwandfrei die interessante Tatsache feststellen, daß bei der Kuppelung bestimmter Enole und Phenole zunächst Zwischenprodukte entstehen, in denen der Diazorest mit dem Sauerstoff des Enols oder Phenols verbunden ist. Aus ihnen gehen dann erst durch Umlagerung die Azokörper hervor²⁾. Man hat also vorläufig die Wahl, welches Reaktionsschema man als das normale betrachten, und welches man auf besondere Verhältnisse zurückführen will.

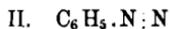
Dazu möchten wir Folgendes bemerken:

Der Ausspruch von Meyer und Lenhardt, »daß die Alkyläther der Phenole fast die gleiche Reaktionsfähigkeit wie die Phenole selbst zeigen«, geht unseres Erachtens zu weit. Die genannten Autoren haben vorwiegend mit den Äthern mehrwertiger Phenole und dem α -Naphthol-methyläther gearbeitet und sind durch deren Verhalten zu jenem Schluß gekommen. Bei den Äthern der einkernigen einwertigen Phenole liegen aber, wie unsere Versuche gezeigt haben, die Dinge wesentlich anders, wenigstens was die Kuppelungsfähigkeit betrifft. Nur vereinzelte Phenoläther reagieren in dieser Hinsicht ähnlich wie ihre Stammsubstanzen; in der Mehrzahl der Fälle bleibt der alte Unterschied bestehen, denn während beispielsweise das einfachste Phenol auch in essigsaurer Lösung ohne Schwierigkeit kuppelt, sind seine Äther unter den gleichen Bedingungen indifferent.

Übrigens scheinen noch größere Unterschiede zwischen Phenolen und ihren Äthern bei der Nitrosierung zu bestehen, denn eine Reihe von Versuchen, die Hr. E. Borsche anstellte, um den leicht kuppelnden Methyläther des *symm.* *m*-Xylenols in ein Nitrosoderivat zu verwandeln, war erfolglos. Das freie Phenol läßt sich dagegen ohne jede Schwierigkeit nitrosieren.

¹⁾ B. 40, 2404, 4460 [1907]; 41, 4012 [1908].

²⁾ Es ist dabei gleichgültig, ob man in diesen Produkten mit Dimroth Diazoäther (I) oder nach der von mir (B. 41, 4304 [1908]) vertretenen Auffassung Diazoniumsalze (II)



erblicken will. Übrigens gedenkt Hr. Dimroth, wie er mir freundlichst mitteilte, auf Grund neuerer Versuche diese Frage demnächst näher zu erörtern.

K. A.

Natürlich lassen sich diese Gradunterschiede in der Reaktionsfähigkeit durch die Annahme erklären, daß Methoxyl weit weniger »aktivierend« auf die Doppelbindungen des Benzols wirke als Hydroxyl. Mit dem gleichen Recht kann man aber die größere Kuppelungsfähigkeit der Phenole darauf zurückführen, daß bei ihnen ein anderer Reaktionsverlauf wie bei den Äthern möglich ist. Wie schon früher¹⁾ gelegentlich ausgeführt wurde, wird in jedem einzelnen Fall die Natur der Komponenten das Reaktionschema bestimmen; nur sind wir leider bei den freien Phenolen noch nicht in der Lage zu erkennen, wann diese etwa analog wie ihre Äther kuppeln und wann nicht. Allerdings sind von zahlreichen Oxy-azokörpern Hydrate bekannt²⁾, doch ist nach dem, was bisher über diese Verbindungen, namentlich über ihre Zusammensetzung und die wechselnden Unterschiede in der Färbung der wasserhaltigen und wasserfreien Modifikationen, bekannt geworden ist, nicht anzunehmen, daß in ihnen etwa die primären Anlagerungsprodukte von Diazhydraten an Phenole vorliegen könnten. Übrigens bilden auch vereinzelte Phenole Hydrate, wie z. B. das *o,o*-Dichlor-*p*-kresol³⁾.

Nach K. H. Meyer soll das Additionsvermögen einer Doppelbindung durch die Gruppe OH oder OR enorm gesteigert werden, sie soll »aktiviert« werden. In der Tat zeigt eine interessante Gegenüberstellung, daß in vielen Fällen Verbindungen mit der Atomgruppierung $\cdot\text{C}:\text{CH}$. mit Brom und Diazverbindungen unter Bedingungen

OH

reagieren, unter denen es die hydroxylfreien Stammsubstanzen nicht tun. Das entspricht Beobachtungen, die auf spektrochemischem Gebiet gemacht worden sind. Schon Brühl⁴⁾ hat erkannt, daß der Eintritt von OH oder OR in das Molekül des Benzols die optische »Neutralisation« der drei Doppelbindungen stört und dadurch Anlaß zu Exaltationen gibt, die allerdings in den einfachsten Fällen nicht bedeutend sind. Viel kräftiger ist aber die Wirkung, wie der eine von uns⁵⁾ vor einiger Zeit gezeigt hat, wenn sauerstoff-haltige Radikale an das Ende eines konjugierten Systems in einer acyclischen Verbindung treten, denn Körper mit der Atomgruppierung $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}\cdot$ und

$\text{H}(\text{R},\text{Ac})$

$\text{O}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}\cdot$ weisen Exaltationen der spezifischen Refraktion und

$\text{H}(\text{R},\text{Ac})$

¹⁾ Auwers, B. 41, 4307 [1908].

²⁾ Vgl. Hewitt, B. 26, 2975 [1893]; 28, 799 [1895]; Hewitt, Moore und Pitt, B. 30, 2114 [1897].

³⁾ Auwers, B. 44, 800 [1911].

⁴⁾ B. 40, 889 ff. [1907].

⁵⁾ Auwers, B. 44, 3514 [1911].

Dispersion auf ähnlich denen, die bei Substanzen mit »gehäuften« Konjugationen auftreten.

Die gesteigerte Reaktionsfähigkeit der Enolderivate beruht daher unseres Erachtens darauf, daß die Äthylen-Doppelbindung $.C:C.$ in die ungesättigtere Gruppe $.C:C.O_{\text{III}}$, die eine Art von konjugiertem System darstellt, übergegangen ist. Danach ist es aber nicht von vornherein sicher, daß sich Anlagerungen ausschließlich an der Äthylenbindung vollziehen; sie können auch, wie bei echten Konjugationen, an den Enden des Systems stattfinden, oder es kann drittens zunächst Absättigung des Sauerstoffatoms erfolgen. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden, nur sei nochmals hervorgehoben, daß die zuletzt erwähnte Möglichkeit durch die Dimrothschen Versuche für eine Reihe von Fällen experimentell nachgewiesen ist; eine Tatsache, die nicht ohne weiteres als Ausnahmefall gelten darf, solange ihr nicht andre Tatsachen entgegengestellt werden können.

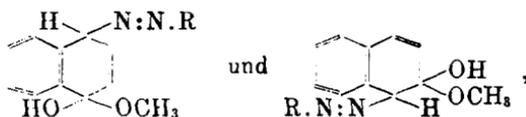
Die bei der Kuppelung von Phenoläthern erkannten Regelmäßigkeiten sind leicht zu verstehen. Durch den Eintritt von OCH_3 in die Moleküle der Benzol-Kohlenwasserstoffe wird der Betrag an verfügbarer Partialvalenz gesteigert, doch nicht in genügendem Maß, um die Anlagerung einer Diazoverbindung unbedingt zu ermöglichen. Dazu bedarf es noch einer Lockerung des *para*-ständigen Wasserstoffatoms, die durch die in *ortho*-Stellung dazu befindlichen Alkyle bewirkt wird; eine Erscheinung, die man bekanntlich auch bei anderen Reaktionen beobachtet hat. Bemerkenswert ist, daß der Methyläther des *symm.* *m*-Xylenols, der besonders leicht kuppelt, Exaltationen des Brechungs- und Zerstreungs-Vermögens besitzt, die für einen Phenoläther ungewöhnlich hoch sind; dies spricht dafür, daß dieser Körper tatsächlich ungesättigter ist als andere Phenoläther. Erwähnt sei auch, daß das Kuppelungsprodukt dieses Äthers mit *p*-Nitrobenzoldiazohydrat tief violett gefärbt ist, während der langsamere kuppelnde Äther des *p*-Xylenols eine blaurote, der noch träger reagierende Äther des *vic. o*-Xylenols eine ziegelrote Verbindung liefert. Auch diese Farbunterschiede lassen sich nach neueren Anschauungen in gleichem Sinne deuten.

Da die Äther der einfachen Phenole nach unseren Beobachtungen nur in *para*-Stellung kuppeln, und auch die freien Phenole in erster Linie *para*-Derivate liefern, so könnte man darin ein Argument zugunsten der von K. H. Meyer vertretenen Auffassung erblicken, daß bei beiden Körpergruppen der Prozeß in der gleichen Weise abspielt. Zwingend ist dieser Schluß jedoch nicht, da dieselben Ursachen, die eine Anlagerung erleichtern, auch die Umlagerung eines *O*-Azoderivats in eine *C*-Verbindung begünstigen können, denn in letzter Linie wird für beide Prozesse die Valenzverteilung im Molekül ausschlaggebend sein.

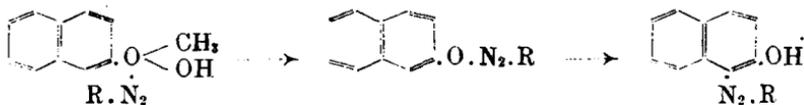
Die Neigung der einzelnen Phenole zur Bildung von Disazokörpern und die Fähigkeit ihrer Äther zur Kuppelung geht, wie die oben mitgeteilten Zahlen zeigen, nicht vollkommen parallel. Dies ist nicht auffallend, da es im ersten Fall auf die Beeinflussung des *para*-ständigen Wasserstoffatoms durch die Substituenten ankommt, im anderen aber auf die Beweglichkeit eines *ortho*-ständigen Atoms. Ein Vergleich der verschiedenen Formeln läßt ohne weiteres erkennen, daß die Wirkung der Substituenten in beiden Fällen etwas verschieden sein muß.

Noch eine Beobachtung sei erwähnt! Im Gegensatz zu den von uns untersuchten Phenoläthern, die keine *ortho*-Azoderivate liefern, ist nach Meyer und Lenhardt nicht nur der α -Naphthol-methyläther kuppelungsfähig, sondern auch das β -Derivat, aus dem nur eine *ortho*-Verbindung entstehen kann. Indessen besteht nach unseren Versuchen doch ein Unterschied zwischen den beiden Isomeren, denn abgesehen davon, daß die Kuppelung des β -Äthers viel langsamer verläuft, entsteht aus ihm bei der Kuppelung mit *p*-Nitrobenzoldiazohydrat das freie *p*-Nitrobenzol-azo- β -naphthol^{1) 2)} vom Schmp. 251° während die α -Verbindung den entsprechenden Äther liefert.

Dieser Unterschied kann darauf beruhen, daß von den beiden Anlagerungsprodukten:



das eine Wasser, das andere Methylalkohol abspaltet; er kann aber auch auf einen verschiedenen Reaktionsverlauf hindeuten. Denn wenn bei der β -Verbindung die Diazoverbindung sich zunächst an das Methoxyl anlagert, dann muß es zur Abspaltung von Methylalkohol kommen:



Auch in einer Reihe von anderen Fällen beobachteten Meyer und Lenhardt, daß aus Äthern von Phenolen und Enolen ausschließlich Derivate der Stammkörper entstanden, obwohl nach ihrer Auffassung des Reaktionsverlaufes auch die Bildung von Äthern möglich ge-

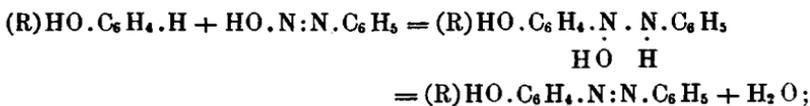
1) Meyer und Lenhardt haben das Kuppelungsprodukt nicht isoliert.

2) Der angewandte Äther war vollkommen rein; auch wurde durch besondere Versuche nachgewiesen, daß er unter den Versuchsbedingungen ohne gleichzeitige Kuppelung nicht verseift wurde.

wesen wäre. Eine genauere Erforschung dieser Verhältnisse wäre erwünscht, da vermutlich gerade auf diesem Wege weitere Aufklärung gewonnen werden könnte.

Bei den vorstehenden Ausführungen sind der Einfachheit halber ausschließlich die von Dimroth und die von K. H. Meyer über den Kuppelungsprozeß vertretenen Anschauungen berücksichtigt worden. Es sei jedoch zum Schluß hervorgehoben, daß dies nicht die einzig möglichen Vorstellungen sind. Man ist allerdings in neuerer Zeit mehr und mehr geneigt, bei Substitutionen im Benzolkern wenn möglich zunächst eine vorübergehende Anlagerung des einwirkenden Körpers an die Doppelbindungen des Kerns anzunehmen, und es unterliegt auch keinem Zweifel, daß sich diese Anschauung in bestimmten Fällen tatsächlich als richtig erwiesen hat. Aber sie läßt sich doch nicht restlos durchführen und schließt vor allem andere Möglichkeiten nicht aus. Die alte Substitutionstheorie nimmt einen unmittelbaren Austausch des Wasserstoffs gegen den eintretenden Substituenten an. Dabei ist jedoch die Zwischenstufe denkbar, daß der austretende Wasserstoff zunächst von dem Reagens aufgenommen wird, und der entstandene aromatische Rest sich gleichfalls mit diesem verbindet, so daß also gleichfalls vorübergehend ein Anlagerungsprodukt entsteht, nur in umgekehrtem Sinne. Dies wird um so leichter geschehen, je lockerer der Wasserstoff gebunden ist, wie in erster Linie der *para*-ständige Wasserstoff in Phenolen und tertiären aromatischen Aminen, und je mehr der einwirkende Stoff seiner Struktur nach zu Anlagerungen befähigt ist.

Danach könnten sich Azokörper aus Phenolen und deren Äthern in folgender Weise bilden:

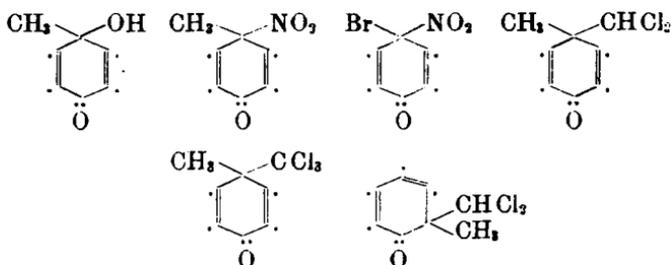


ein Schema, das bereits gelegentlich von Hantzsch¹⁾ für die Kuppelung der echten Diazkörper, z. B. der Cyanide, mit Phenolen erörtert worden ist.

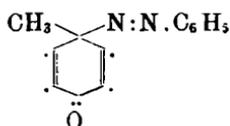
Daß sich die von uns beobachteten Regelmäßigkeiten mit dieser Auffassung ebensogut, wenn nicht noch besser, vertragen wie mit der Meyerschen Anschauung, ist klar. Darüber hinaus macht diese Betrachtungsweise aber auch verständlich, daß es bisher noch nie gelungen ist, ein Phenol, dessen *ortho*- und *para*-Stellungen durch nicht verdrängbare Substituenten besetzt sind, zur Kuppelung zu bringen. Reaktionen der Benzolderivate, bei denen mit Sicherheit primär eine

¹⁾ Die Diazverbindungen. Ahrensche Sammlg., Bd. 8 [1902].

Anlagerung des einwirkenden Körpers an die Doppelbindungen stattfindet, hat man bekanntlich in vielen Fällen auch mit *para*-Derivaten — manchmal auch *ortho*-Derivaten — durchführen können, und die Existenz von Verbindungen wie:



bildet gerade den besten Beweis dafür, daß die Oxydation und Nitrierung von Phenolen, die Reimersche Reaktion und ähnliche Prozesse in dem gedachten Sinne erfolgen. Möglicherweise sind Substanzen von der Form:



aus vorläufig unbekanntem Gründen nicht existenzfähig, aber es wäre der Mühe wert, Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen, wenn sie auch vielleicht wenig aussichtsvoll erscheinen mögen. Denn erst die Auffindung eines derartigen Körpers oder die Isolierung und nähere Untersuchung eines der hypothetischen Zwischenprodukte würde voraussichtlich ein bestimmtes Urteil über den Verlauf des Kuppelungsprozesses ermöglichen. Das bis jetzt vorliegende experimentelle Material reicht dafür nach unserer Ansicht noch nicht aus.

Experimenteller Teil.

Genauere Vorschriften für die Darstellung der einzelnen Verbindungen, die sämtlich nach bekannten Methoden gewonnen wurden, finden sich in der Dissertation des einen von uns¹⁾. Hier mögen einige allgemeine Angaben und kurze Beschreibungen der neuen Körper genügen.

Für die Kuppelungsversuche mit Diazobenzol und Diazoxylol dienten normale Lösungen, die aus 1 Mol. Base, 1 Mol. Natriumnitrit und 2½ Mol. Salzsäure bereitet worden waren. Wurde in

¹⁾ Marburg 1914.

ätzalkalischer Flüssigkeit gearbeitet, so löste man in der Regel das Phenol in der dreifach molekularen Menge Natronlauge und verdünnte so stark, daß 1 g Ätznatron auf 100 g Wasser kam. In manchen Fällen wurde jedoch die Konzentration doppelt so stark gewählt. Entsprechend verfuhr man, wenn die Kuppelung unter Zusatz von Soda oder Natriumacetat durchgeführt wurde, nur fügte man in diesen Fällen so viel Alkohol hinzu, daß die Phenole in Lösung blieben.

Bestand das ausgeschiedene Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von Mono- und Dis-azokörper, so wurde das Monoderivat mit verdünnter Natronlauge, nötigenfalls unter gelindem Erwärmen, ausgezogen und aus der Lösung durch Essigsäure oder Kohlensäure wieder ausgefällt.

Die Benzoylderivate der Mono-azoverbindungen erhielt man durch Erhitzen der Stammkörper mit etwas mehr als einem Molgewicht Benzoylchlorid im Ölbad auf Temperaturen, die zwischen 110° und 160° lagen; nach dem Erkalten wurden die Rohprodukte zur Zerstörung des überschüssigen Chlorids mit Methylalkohol, Sodalösung oder verdünnter Natronlauge verrieben.

Die Reduktion der Benzoylderivate zu den entsprechenden Hydrazoverbindungen wurde entweder nach dem Verfahren von H. Goldschmidt und Brubacher¹⁾ in alkoholischer Lösung mit Eisessig und Zinkstaub bewirkt, oder man reduzierte nach der von Auwers und Eckardt²⁾ angegebenen Modifikation in einem Gemisch von Essigester und Eisessig und verdunstete das Filtrat vor dem Gebläse.

Für die Kuppelung der Phenoläther mit Azophorrot wurde in der Regel $\frac{1}{10}$ Mol. des Phenoläthers in 60 ccm Eisessig gelöst und mit $\frac{1}{10}$ Mol Natriumacetat und der äquivalenten Menge (15 g) Azophorrot³⁾ in 60 ccm Wasser versetzt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen filtrierte man den entstandenen Niederschlag ab und wusch ihn erst mit 50-prozentiger Essigsäure und dann mit Wasser, um beigemengte anorganische Verunreinigungen zu entfernen. Das ursprüngliche Filtrat pflegte bei weiterem Stehen neue Mengen des Kondensationsproduktes abzuschneiden, die in gleicher Weise behandelt wurden.

Derivate des p-Xylenols.

*p-Benzol-azo-p-xylol*⁴⁾. Durch Kuppelung in essigsaurer Lösung erhalten. Das Rohprodukt schied sich meist ölig aus, erstarrte jedoch

¹⁾ B. 24, 2305 [1891]. ²⁾ A. 359, 357 [1908].

³⁾ 600 g unseres Azophorrot-Präparates entsprachen 138 g = 1 Mol *p*-Nitro-anilin.

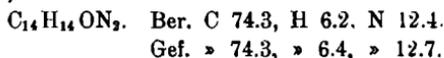
⁴⁾ Bei Versuchen zur Darstellung des *o*-Benzol-azo-*p*-xylenols wurde das bisher nur als Öl bekannte *o*-Nitro-*p*-xylenol in festem Zustand gewonnen.

Zu einer eiskalten Lösung von 20 g *p*-Xylenol in der vierfachen Menge Eisessig ließ man unter Turbinieren ein Gemisch von 10.6 g rauchender Salpetersäure

bald. Beim Auflösen in Natronlauge blieb eine kleine Menge Disazokörper zurück; aus der Lösung schied sich Essigsäure oder Kohlensäure den Körper krystallinisch ab.

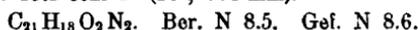
Orange gelbe, glasglänzende Prismen aus Ligroin. Schmp. 92°. Leicht löslich in wäßrigem Alkali, Äthylalkohol, Eisessig und Benzol; schwerer in kaltem Methylalkohol, Ligroin und Petroläther. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbrot.

0.2040 g Sbst.: 0.5554 g CO₂, 0.1171 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 21 ccm N (18.5°, 774 mm).



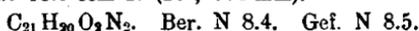
Das Benzoat des Körpers krystallisiert aus Ligroin in feinen Nadelchen, die in der Farbe der Stammsubstanz gleichen und auch im allgemeinen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse besitzen. Schmp. 136.5°—137.5°.

0.2055 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 774 mm).



Durch Reduktion in alkoholisch-essigsaurer Lösung wurde die zugehörige Hydrazo-Verbindung rein weiß gewonnen. Fächerförmig angeordnete Krystalle aus Alkohol. Schmp. 122—123°. Unlöslich in Alkali. Leicht löslich in kaltem Eisessig, Benzol und heißem Alkohol; schwer in Benzin und heißem Petroläther.

0.2175 g Sbst.: 16.0 ccm N (20°, 774 mm).



(sp. Gew. 1.52) und 20 ccm Eisessig langsam zutropfen. Das Reaktionsprodukt wurde dann in Wasser gegossen und mit Wasserdampf behandelt. Beim Erkalten des Kolbeninhalts krystallisierte das bekannte *p*-Nitro-*p*-xylolol aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 121—123° schmolz. Damit stimmt die Beobachtung von H. Goldschmidt (B. 18, 570 [1885]) überein — 122° —, während Oliveri (G. 12, 163 [1882]) den Schmelzpunkt bei 115° fand.

Dem Destillat entzog man die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte durch Äther und schüttelte den Auszug mehrfach mit Sodalösung durch. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb *p*-Xylochinon, das aus Ligroin umkrystallisiert wurde und dann bei 122.5°—124° schmolz. Aus der Sodalösung schied sich beim Ansäuern das *o*-Nitro-*p*-xylolol aus, das unter einem Druck von 15 mm konstant bei 150° überging und zu einer Krystallmasse erstarrte, die bei 34—35° schmolz. Aus Petroläther krystallisierte der Körper in flachen, glasglänzenden, goldgelben Nadeln. Leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Mitteln.

0.1947 g Sbst.: 14.0 ccm N (14°, 766 mm).



Oliveri (a. a. O.), der die Verbindung auf ähnliche Weise darstellte, beschreibt sie als gelbliches Öl, das unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei 236° siedet.

o,p-Dis-benzol-azo-*p*-xylenol, Der Körper bildet sich in reichlicher Menge beim Verkuppeln äquimolekularer Mengen von Xylenol und Diazobenzol in ätzalkalischer Lösung und wird leicht rein erhalten, da die gleichzeitig entstehende Mono-azoverbindung fast völlig in Lösung bleibt. Wendet man die doppelte Menge Diazolösung an, so entsteht die Substanz in annähernd quantitativer Ausbeute und ist sofort annähernd rein.

Braunviolette, glänzende Nadeln aus Eisessig oder Ligroin. Schmp. 179°. Unlöslich in Alkali. Leicht löslich in Benzol, heißem Eisessig und heißem Benzin, schwer in heißem Methyl- und Äthylalkohol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefrot.

0.3041 g Sbst.: 0.8053 g CO₂, 0.1574 g H₂O¹⁾. — 0.1325 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 762 mm). — 0.1657 g Sbst.: 25.0 ccm N (19°, 765 mm). — 0.1607 g Sbst.: 24.0 ccm N (18°, 754 mm).

C₂₀H₁₈ON₄. Ber. C 72.7, H 5.5, N 17.0.
Gef. • 72.2, • 5.7, » 17.1, 17.3, 17.0.

Das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltene Acetat krystallisierte aus Ligroin in glasglänzenden, hellroten Nadelchen vom Schmp. 138—139°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Ligroin und Petroläther.

0.1242 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 762 mm)¹⁾.

C₂₃H₂₀O₂N₄. Ber. N 15.1. Gef. N 15.0.

p-[*p*-Nitro-benzöl]-azo-*p*-xylenol-methyläther. Als 3.4 g Xylenol-methyläther unter den oben angegebenen Bedingungen mit Azophorrot angesetzt worden waren, schieden sich über Nacht nur 0.25 g Kuppelungsprodukt ab. Nach weiterem zweitägigem Stehen konnte man 1.1 g Azokörper abfiltrieren, abermals nach 2 Tagen die gleiche Menge und nach 4 Tagen noch 0.9 g, zusammen also 3.35 g. Doch war die Kuppelung auch nach 4 Wochen noch nicht völlig zu Ende gekommen.

Das Rohprodukt schmolz bei 158—159°, der reine, aus Eisessig umkrystallisierte Körper bei 163—164°. Feine, glasglänzende, blauschichtig rote Nadelchen. Leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz mit roter Farbe gelöst.

0.2033 g Sbst.: 25.6 ccm N* (15°, 756 mm)²⁾.

C₁₅H₁₅O₃N₃. Ber. N 14.7. Gef. N 14.9.

Derivate des symm. m-Xylenols.

p-Benzol-azo-symm.-*m*-xylenol. Bei der Digestion des in essigsaurer Lösung erhaltenen Kuppelungsprodukts mit Methylalkohol

¹⁾ Analysen von Hrn. von der Heyden.

²⁾ Ein Sternchen bei N bedeutet, daß das Gasvolumen über 50-prozentiger Kalilauge aufgefangen und abgelesen worden ist; in den übrigen Fällen wurde der Stickstoff über Wasser abgelesen.

blieb eine kleine Menge Disazokörper ungelöst zurück. Aus dem Filtrat fällt man das Monoderivat mit Wasser und kristallisierte es aus Ligroin um.

Lebhaft orange gefärbte, glasglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 104—105°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, doch schwer in kaltem Ligroin und heißem Petroläther. Mit gewöhnlicher, etwa 8-prozentiger Natronlauge bildet der Körper ein schwer lösliches Natriumsalz, das sich auf Zusatz von Wasser leicht auflöst. Die schwefelsaure Lösung sieht orangefarbig aus.

0.2230 g Subst.: 24.7 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. N 12.4. Gef. N 12.5.

Das Benzoat entsteht am besten, wenn das Gemisch der Komponenten etwa 3 Stunden nur auf 110° erhitzt wird; bei höherer Temperatur beginnt Verharzung.

Rosa gefärbte, feine, seidenglänzende Nadelchen aus Methylalkohol. Schmp. 94—95°. Schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, sowie Petroläther; im übrigen leicht löslich.

0.2055 g Subst.: 15.3 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.6.

Die entsprechende Hydrazoverbindung wurde in alkoholischer Lösung dargestellt. Mikroskopisch kleine, weiße Nadelchen, die am besten aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert werden konnten. Schmp. 126—128°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie die des benzoilylierten Azokörpers.

0.1792 g Subst.: 13.5 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{21}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 8.4. Gef. N 8.7.

Wurde die Substanz mit mäßig konzentrierter, alkoholischer Natronlauge erwärmt, so entstand sofort eine dunkelrote Lösung, aus der auf Zusatz von Wasser und Essigsäure der freie Azokörper vom Schmp. 104—105° ausfiel.

o,p-Dis-benzol-azo-symm.-*m*-xylenol. Wurden Xylenol und Diazobenzol im richtigen Mengenverhältnis in ätzalkalischer Lösung zusammengegeben, so schied sich sofort ein dichter Brei der Disazoverbindung aus.

Dunkel bronzefarbige, verfilzte Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 146°. Leicht löslich in heißem Eisessig, heißem Ligroin und kaltem Benzol; in Alkohol, Methylalkohol und Petroläther auch in der Hitze schwer löslich. Unlöslich in wäßrigen Laugen. Die Farbe der schwefelsauren Lösung ist tiefrot.

0.1879 g Subst.: 28.4 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{20}H_{18}ON_4$. Ber. N 17.0. Gef. N 17.1.

p-[*as*-*m*-Xylenol]-azo-symm.-*m*-xylenol. Als äquimolekulare Mengen von *symm.* *m*-Xylenol und *as.* *m*-Diazoxylol in natronalkalischer Lösung unter den gewöhnlichen Bedingungen gekuppelt wurden, schied sich ein Gemisch von Mono- und Dis-azokörper als dicker,

brauner Niederschlag ab; aus dem alkalischen Filtrat wurde durch Säure nur wenig ausgefällt. Durch mehrfaches Erwärmen mit dünner Lauge wurde der Monoazokörper aus dem Gemisch ausgezogen, dann durch Essigsäure gefällt und schließlich aus Benzin umkrystallisiert.

Moosartig verwachsene, orange gelbe, feine Nadelchen vom Schmp. 124—125°. Leicht löslich in verdünntem Alkali; mit stärkerer Natronlauge entsteht ein schwer lösliches Salz. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei den anderen Mono-azokörpern. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit gelbroter Farbe.

0.2029 g Sbst.: 19.8 ccm N* (17°, 749 mm).

$C_{16}H_{18}ON_2$. Ber. N 11.0. Gef. N 11.3.

o,p-Dis-*as*-*m*-xylol-azo-*symm*-*m*-xylenol. Der in Alkali unlösliche Rückstand des besprochenen Versuches wurde aus Eisessig umkrystallisiert.

Feine, braune, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 189—190°. Leicht löslich in kaltem Benzol, sowie heißem Eisessig und Benzin. Sonst meist schwer löslich. Farbe der schwefelsauren Lösung: rot.

0.1270 g Sbst.: 16.0 ccm N* (15°, 754 mm).

$C_{26}H_{26}ON_4$. Ber. N 14.5. Gef. N 14.8.

p-[*p*-Nitro-benzol]-azo-*sym*-*m*-xylenol-methyläther. Schon über Nacht schied sich ein dichter, feinnadeliger Niederschlag ab, dessen Gewicht ungefähr der Menge des angewandten Xylenoläthers entsprach; doch zog sich auch in diesem Fall der Prozeß durch mehrere Tage hin.

Violette Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 119—120°. Schon in der Kälte leicht löslich in Benzol, etwas weniger in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Benzin.

0.2148 g Sbst.: 28.3 ccm N* (20°, 745 mm).

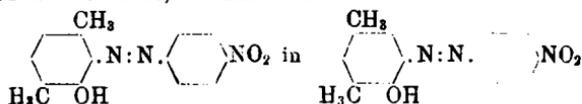
$C_{15}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 14.7. Gef. N 15.1.

Ein Vergleichspräparat wurde aus dem bereits bekannten *p*-[*p*-Nitro-benzol]-azo-*symm*-*m*-xylenol¹⁾ vom Schmp. 166—167° durch Methylierung mit Dimethylsulfat dargestellt. Es stimmte in jeder Beziehung mit dem Kuppelungsprodukt überein.

Derivate des *vic. o*-Xylenols.

p-Benzol-azo-*vic. o*-xylenol. Da die Bildung der Disazokörper aus diesem Phenol weniger rasch vor sich geht, kann man den Mono-

¹⁾ Auwers und Rietz, A. 356, 165 Anm. [1907]. — Die unterste Formel auf S. 164 ist verdruckt; sie muß von



geändert werden.

azokörper un schwer in ätzalkalischer Lösung gewinnen. Er ist, wie die isomeren Verbindungen, in dünnen Laugen leicht löslich, während er mit stärkerer Natronlauge ein schwer lösliches Salz bildet.

Beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung scheidet sich die Verbindung als feinkristallinischer, rein gelber Niederschlag aus, der bei 129—130° schmilzt. In der gleichen Form erhält man den Körper auch durch rasches Abkühlen einer Lösung in heißem Ligroin. Läßt man diese Lösung dagegen langsam erkalten, oder krystallisiert man die Substanz aus verdünntem Methylalkohol um, so scheidet sie sich in orangefarbenen, glasglänzenden Prismen ab und schmilzt bei 125°—126°. Da die rote Form beim Erhitzen auf 115° keinen Gewichtsverlust erleidet, beruht ihr Unterschied von der gelben nicht etwa auf einem Gehalt an Krystall-Wasser oder -Ligroin.

In den meisten Mitteln ist der Körper leicht löslich; nur Ligroin und Petroläther nehmen ihn schwerer auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelbroter Farbe.

0.2144 g Sbst.: 23.6 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. N 12.4. Gef. N 12.6.

Das Benzoat wurde durch 4-stündiges Erhitzen der Komponenten auf 110—120° erhalten. Seideglänzende, lachsartige Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 151—152°. In der Kälte im allgemeinen schwer löslich, doch leicht löslich in Benzol.

0.2059 g Sbst.: 15.7 ccm N (22.5°, 763 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.6.

Die Reduktion zur Hydrazoverbindung wurde in einer Lösung von Essigester vorgenommen und lieferte ein rein weißes Präparat, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Nadelchen vom Schmp. 151—153°. In heißem Eisessig und Alkohol leicht löslich; schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

0.2064 g Sbst.: 15.7 ccm N (22.5°, 763 mm).

$C_{21}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 8.4. Gef. N 8.6.

o,p-Dis-benzol-azo-*vic*-*o*-xylenol. Goldbraune, seidenglänzende Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 165—166°. Unlöslich in wäßrigem Alkali. Leicht löslich in kaltem Benzol, sowie heißem Eisessig und Ligroin; schwer löslich in Alkohol. Farbe der schwefelsauren Lösung: dunkelrot.

0.1789 g Sbst.: 27.1 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{20}H_{18}ON_4$. Ber. N 17.0. Gef. N 17.3.

p-[*p*-Nitro-benzol]-azo-*vic*-*o*-xylenol-methyläther. Daß die Kuppelung in diesem Fall viel langsamer verlief als bei den Isomeren, wurde bereits hervorgehoben.

Aus Alkohol matte, dunkel-ziegelrote, feine Nadelchen vom Schmp. 142°. Leicht löslich schon in der Kälte in Eisessig und

Benzol, schwer in Äthyl- und Methylalkohol. Farbe der schwefelsauren Lösung: bläulich-rot.

0.2001 g Sbst.: 26.5 ccm N* (22°, 746 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 14.7. Gef. N 15.0.

Derivate des Thymols und Carvacrols.

p-Benzol-azo-thymol. Das Gemisch von Mono- und Disazokörper, das bei der Verkuppelung äquimolekularer Mengen von Thymol und Diazobenzol in ätzalkalischer Lösung entsteht, läßt sich leicht durch verdünnte Natronlauge trennen.

Das Mono-Derivat ist in fast allen organischen Mitteln schon in der Kälte leicht löslich; nur von Petroläther wird es schwerer aufgenommen und daher zweckmäßig aus diesem umkrystallisiert.

Kleine, derbe Nadelchen von rein gelber Farbe, die bei 95.5–96.5° schmelzen. Mazzara und Pozzetto¹⁾ fanden bei einem weniger reinen, rotgelben Präparat den Schmp. 85–90°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz orangefarbig.

0.1585 g Sbst.: 15.4 ccm N* (18°, 754 mm).

$C_{16}H_{18}ON_2$. Ber. N 11.0. Gef. N 11.3.

o,p-Dis-benzol-azo-thymol. Feine, glänzende, braunviolette Nadelchen aus Eisessig. Der Körper schmilzt nicht, wie die genannten Autoren²⁾ angeben, bei 168°, sondern erst bei 181°. Farbe der schwefelsauren Lösung: rot.

0.1392 g Sbst.: 19.0 ccm N* (19°, 754 mm).

$C_{22}H_{22}ON_4$. Ber. N 15.6. Gef. N 15.8.

p-Benzol-azo-carvacrol. Auch dieser Körper ist schon von Mazzara³⁾ dargestellt, aber nicht in reinem Zustand erhalten worden, denn sein Präparat erweichte schon bei 60° und schmolz bei 80–85°. Die reine Substanz, die man aus Petroläther oder verdünntem Methylalkohol in orangeroten, glasglänzenden, derben Blättchen gewinnt, schmilzt bei 99.5–100.5°. Leicht löslich in verdünnten Laugen und den meisten organischen Mitteln. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe löslich.

0.2173 g Sbst.: 21.5 ccm N* (20°, 749 mm).

$C_{16}H_{18}ON_2$. Ber. N 11.0. Gef. N 11.4.

o,p-Dis-benzol-azo-carvacrol. Tief braune, glasglänzende Plättchen aus Alkohol. Schmp. 158° (Mazzara: 126°). Im allgemeinen leichter löslich als die meisten der hier beschriebenen Disazoverbindungen. Farbe der schwefelsauren Lösung: rot.

¹⁾ G. 15, 53 [1885].

²⁾ a. a. O., S. 54.

³⁾ G. 15, 214 [1885].

0.1486 g Sbst.: 19.7 ccm N* (19°, 756 mm).

$C_{22}H_{22}ON_4$. Ber. N 15.6. Gef. N 15.7.

Derivate verschiedener Phenole.

p-[*p*-Nitro-benzol]-azo-*m*-kresol-methyläther. Die Verbindung bildete sich sehr langsam, fiel aber allmählich in gut ausgebildeten Krystallen, die annähernd rein waren, aus.

Glasglänzende, orangerote, flache Nadeln und Blättchen aus Alkohol. Schmp. 138°. Leicht löslich in kaltem Benzol, schwerer in Eisessig und Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

0.1925 g Sbst.: 26.3 ccm N* (21°, 754 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 15.5. Gef. N 15.7.

p-Benzol-azo-*o*-nitro-*m*-kresol. Beim Eintropfen der Diazoflüssigkeit in eine Lösung von *o*-Nitro-*m*-kresol vom Schmp. 54° in 1-prozentiger Natronlauge schied sich teils sofort, teils beim Stehen über Nacht ein Niederschlag ab, der sich als das Natriumsalz des Azokörpers erwies. Man löste das Salz in Eisessig und fällte durch Zusatz von Wasser die Azoverbindung aus. Da der Körpern in allen organischen Mitteln leicht löslich ist, machte das Umkrystallisieren Schwierigkeiten, doch erhielt man schließlich durch langsames Verdunsten einer Lösung der Substanz in Petroläther kleine, gelbbraune Kryställchen, die bei 83—85° schmolzen. Ob der gefundene Schmelzpunkt schon ganz konstant war, kann nicht gesagt werden.

0.1835 g Sbst.: 25.7 ccm N* (17°, 754 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 16.3. Gef. N 16.4.

Benzol-azo-m-kresotinsäure-äthylester (4-Oxy-2-methyl-azobenzol-5-carbonsäure-äthylester). *m*-Kresotinsäure-äthylester — Sdp₁₁. = 133°, $d_4^{20} = 1.0950$ — wurde in soda-alkalischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Diazobenzol gekuppelt. Ein Teil des Reaktionsproduktes schied sich von selber aus; der Rest wurde durch Wasser gefällt.

Orangegelbe Nadelchen aus Alkohol. Leicht löslich in kaltem Eisessig; in der Hitze auch in Methyl-, Äthylalkohol, Ligroin und Petroläther.

0.1793 g Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 9.9. Gef. N 10.2.

Versuche, eine zweite Benzolazo-Gruppe in das Molekül einzuführen, blieben erfolglos. Ebenso wurde aus freier *m*-Kresotinsäure und überschüssigem Diazobenzol in Natronlauge lediglich die bereits

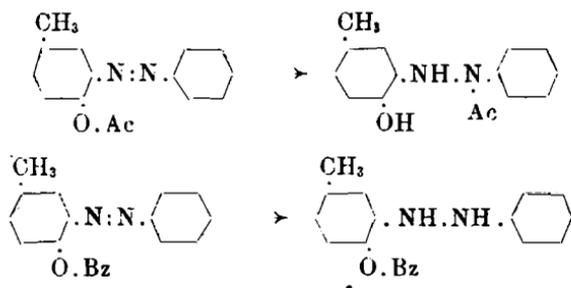
bekannte 4-Oxy-2-methyl-azobenzol-5-carbonsäure erhalten, die den von Puxeddu und Maccioni¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt 216° zeigte.

Greifswald und Marburg, Chemische Institute.

190. K. v. Auwers und F. Michaelis: Zur Wanderung von Säureresten in Hydrazoverbindungen und Hydrazenen.

(Eingegangen am 3. April 1914.)

Es ist seinerzeit festgestellt worden²⁾, daß bei der Reduktion des acetylierten Benzol-azo-*p*-kresols zum Hydrazokörper das Acetyl vom Sauerstoff zum Stickstoff wandert, während der benzoyle Azokörper bei der gleichen Behandlung ein *O*-Benzoat liefert:



Während dieser Unterschied als leicht verständliche Folge der verschiedenen Beweglichkeit ungleich schwerer Säurereste erschien, konnte keine Erklärung dafür gegeben werden, daß, wie später gefunden wurde³⁾, auch das leichte Acetyl nicht mehr seinen Platz wechselt, sobald in das Molekül des Benzol-azo-*p*-kresol-acetats ein beliebiger Substituent an beliebiger Stelle in den sauerstoff-haltigen oder sauerstoff-freien Kern eingetreten ist. Nur ein *para*-ständiges Methyl im sauerstoff-freien Teil des Moleküls hebt die Wanderungsfähigkeit des Acetyls nicht auf.

¹⁾ G. 37, I, 78 ff. [1907]. — Infolge einer falsch gedruckten Formel auf S. 80 der Puxedduschen Abhandlung ist die Azoverbindung in M. M. Richters Lexikon (III, 2736, Nr. 41) irrtümlich als »5-Oxy-3-methyl-azobenzol-6-carbonsäure« verzeichnet.

²⁾ Auwers und Eckardt, A. 359, 336 [1908].

³⁾ Auwers, A. 365, 278. 291 [1909].