

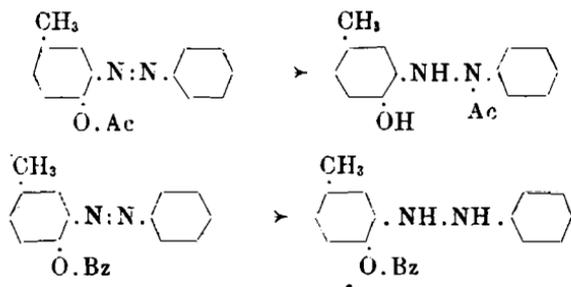
bekannte 4-Oxy-2-methyl-azobenzol-5-carbonsäure erhalten, die den von Puxeddu und Maccioni¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt 216° zeigte.

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 benzylierte Azokörper bei der gleichen Behandlung ein *O*-Benzoat liefert:



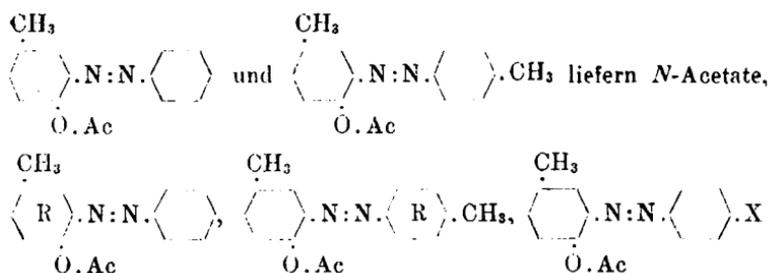
Während dieser Unterschied als leicht verständliche Folge der verschiedenen Beweglichkeit ungleich schwerer Säurereste erschien, konnte keine Erklärung dafür gegeben werden, daß, wie später gefunden wurde³⁾, auch das leichte Acetyl nicht mehr seinen Platz wechselt, sobald in das Molekül des Benzol-azo-*p*-kresol-acetats 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].

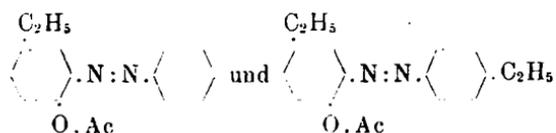
³⁾ Auwers, A. 365, 278. 291 [1909].

Man hat also folgenden Gegensatz:



(X = Cl, OC₂H₅, CO₂C₂H₅) liefern *O*-Acetate bei der Reduktion zu Hydrazoverbindungen.

Zu den Fragen, die sich an diese merkwürdige Gesetzmäßigkeit knüpfen, gehört u. a. auch die, ob die Ausnahmestellung, die *para*-ständiges Methyl unter allen bisher geprüften Substituenten einnimmt, auf dieses Alkyl beschränkt ist, oder ob das Methyl ohne Änderung der Verhältnisse durch homologe Radikale ersetzt werden kann. Zur Beantwortung dieser Frage haben wir bei Gelegenheit der in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Versuche die Acetylderivate des Benzol-azo-*p*-äthylphenols und des *p*-Äthylbenzol-azo-*p*-äthylphenols:



nach dieser Richtung hin untersucht und gefunden, daß auch aus diesen Substanzen bei der Reduktion *N*-Acetate entstehen; daß also *para*-ständiges Äthyl die Wanderung des Acetyls ebensowenig hemmt, wie Methyl. Das Benzoat des Benzol-azo-*p*-äthylphenols liefert dagegen bei der Reduktion der Regel gemäß einen *O*-Ester.

Bekanntlich haben Willstätter und Veraguth¹⁾ gezeigt, daß sich das Benzoyl-phenylhydrazon des *p*-Benzochinons durch Digestion mit Ätzkali in ätherischer Lösung in das Benzoyl-*p*-oxyazobenzol umwandeln läßt. Später fanden Auwers und Eisenlohr²⁾, daß die gleiche Umlagerung auch durch geringe Mengen von Alkali in alkoholischer Lösung bewirkt werden kann. Da wir bei der Darstellung des *o*-Nitro-*p*-xylenols (vergl. die vorhergehende Arbeit) größere Mengen *p*-Xylochinon erhielten, haben wir geprüft, ob dessen Benzoyl-phenylhydrazon sich mit der gleichen Leichtigkeit in das Benzoat des Benzol-azo-*p*-xylenols umlagert.

¹⁾ B. 40, 1432 [1907].

²⁾ A. 369, 215, 239 [1909].

Nach unseren Versuchen ist dies nicht der Fall, denn beim Schütteln mit Kali in ätherischer Lösung fand zwar eine allmähliche Umwandlung statt, aber sie war auch nach mehreren Tagen noch nicht vollständig. Ähnlich langsam verlief die Umlagerung in sehr verdünnter alkoholischer Lauge; auch in diesem Falle wurden selbst nach mehrwöchigem Stehen nur Mischprodukte erhalten. Erwärmt man dagegen das Hydrazon gelinde mit etwas stärkerem alkoholischem Alkali, so wird es rasch zum Benzol-azo-*p*-xylenol verseift.

Das Benzoyl-phenylhydrazon des gewöhnlichen Chiuons ist nach den Beobachtungen von Willstätter und Veraguth eine dimorphe Substanz. »Sie bildet hellgelbe Prismen, die sich beim Übergießen mit Äther oder beim Erhitzen auf ca. 100° und langsam schon beim Aufbewahren in rotgelbe, rhomboederförmige, fast kubische Krystalle verwandeln. Schmp. 171°.«

Ähnliches haben wir bei dem Derivat des *p*-Xylochinons beobachtet, nur daß hier die labile Form haltbarer ist. Das Kondensationsprodukt scheidet sich zuerst als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der bei 122—124° schmilzt, sich rötlich färbt, wieder erstarrt und bei weiterem Erhitzen unscharf bei 150° schmilzt. Aus siedendem Ligroin läßt sich die Substanz ohne Veränderung umkrystallisieren. Man erhält auf diese Weise gelbe Prismen, die, rasch erhitzt, wie das Rohprodukt bei 122—124° schmelzen.

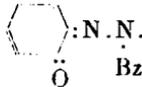
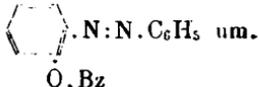
Krystallisiert man dagegen den Körper aus Äther oder verdünntem Methylalkohol um, so verwandelt er sich in die stabilere Form, die in orangefarbigem, sechsseitigen Prismen mit Pyramiden krystallisiert und bei 154—155° schmilzt. Schon Befeuchten mit Äther genügt, um diesen Übergang rasch hervorzurufen. Ein Gemisch beider Modifikationen zeigt, wenn es langsam erhitzt wird, nur den Schmelzpunkt der stabilen Form. Freiwillig wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur die labile Modifikation nicht oder nur äußerst langsam in die stabile um, denn ein über ein Jahr altes Präparat hatte weder Farbe noch Schmelzpunkt verändert.

Bei dieser Gelegenheit sei noch ein irreführendes Versehen in einem Referat richtiggestellt, das schon in die Lehrbuch-Literatur¹⁾ übergegangen ist.

In einem Referat im Zentralblatt²⁾ über eine Arbeit von Mc Pherson und Lucas wird gesagt, daß durch Benzoylierung von *o*-Oxy-azobenzol eine Substanz entsteht, die isomer, aber nicht identisch ist mit dem Kondensationsprodukt aus *o*-Benzochinon und

¹⁾ V. v. Richters Org. Chemie, 11. Aufl., bearbeitet von Anschütz und Meerwein, Bd. 2, 202 [1913].

²⁾ C. 1909, I, 1903.

*o*s.-Benzoyl-phenylhydrazin. Wäre dies richtig, so läge hier ein sehr bemerkenswerter Widerspruch zu der mehrfach bestätigten Beobachtung vor, daß die Acyl-phenylhydrazone echt aromatischer *o*-Chinone bisher nicht isoliert werden konnten, da sie sich freiwillig in die Benzoylderivate der entsprechenden *o*-Oxy-azoverbindungen umlagern¹⁾. In Wirklichkeit steht jedoch im Original²⁾ an der betreffenden Stelle »not isomeric but identical«, also gerade das Gegenteil. Danach wandelt sich im Einklang mit den früheren Beobachtungen auch die Verbindung  ohne weiteres in  um.

Endlich ist das gleiche von Mc Pherson und Board³⁾ auch für das Benzoyl-phenylhydrazon des 1.3.4-*o*-Toluchinons,



festgestellt worden.

Experimentelles.

o-Benzol-azo-*p*-äthylphenol. Das aus reinem Äthylbenzol über die Sulfosäure dargestellte *p*-Äthyl-phenol schmolz bei 45–46° und wurde durch Überführung in sein Tetrabromderivat identifiziert, das den von Zincke⁴⁾ angegebenen Schmp. 109–110° zeigte.

Die Kuppelung äquimolekularer Mengen der Komponenten in 2-prozentiger Natronlauge verlief glatt.

Leuchtend gelbstichig rote, seidengänzende Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 48°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich; schwer in wäßrigem Alkali. Farbe der schwefelsauren Lösung: gelbrot.

0.1909 g Sbst.: 0.5201 g CO₂, 0.1105 g H₂O. — 0.1957 g Sbst.: 21.15 ccm N (14°, 761 mm).

C₁₄H₁₄ON₂. Ber. C 74.3, H 6.2, N 12.4.

Gef. » 74.3, » 6.5, » 12.7.

Das Benzoat wurde durch 5-stündiges Erhitzen des Körpers mit Benzoylchlorid auf 160–170° dargestellt.

Orangefarbige, quadratische Prismen aus Ligroin. Schmp. 86°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in kaltem Benzol und Eisessig.

¹⁾ Vergl. H. Goldschmidt und Löw-Beer, B. **38**, 1098 [1905]; Auwers, B. **40**, 2154 [1907]; Auwers und Eckardt, A. **359**, 336 [1908]; Auwers, A. **378**, 211, 218 [1910].

²⁾ Am. Soc. **31**, 283 [1909].

³⁾ Am. Soc. **33**, 1525 [1911]; C. **1911**, II, 1329.

⁴⁾ A. **322**, 188 [1902].

0.2068 g Sbst.: 15.6 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.7.

Der *O-Benzoyl-o-benzolhydrazo-p-äthylphenol* wurde durch vorsichtige Reduktion in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig gewonnen.

Aus Alkohol feine, weiße, seidenglänzende Nadelchen, die sich auch bei langem Aufbewahren nicht verfärbten und bei 154—156° schmolzen. Unlöslich in Alkali. Die Löslichkeitsverhältnisse waren ähnlich wie die des benzylierten Azokörpers.

0.2049 g Sbst.: 15.4 ccm N (17°, 756 mm).

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

Zur reduktiven Spaltung wurde die Verbindung in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt. Als nach etwa einer Stunde die Flüssigkeit, die sich anfangs dunkelrot gefärbt hatte, gelblich-grün erschien, dampfte man den größten Teil des Alkohols ab und fügte Wasser hinzu. Beim Verreiben des entstandenen Niederschlages mit Natronlauge blieb Benzanilid zurück. Aus dem Filtrat fiel auf Säure-Zusatz ein Körper aus, der aus Benzol + Ligroin in perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen krystallisierte und bei 153—154° schmolz. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin.

Eine Stickstoffbestimmung ergab, daß das erwartete *N-Benzoyl-o-amino-p-äthylphenol* vorlag.

0.1671 g Sbst.: 8.6 ccm N (15°, 769 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. N 5.8. Gef. N 6.1.

Außer den beiden genannten Spaltprodukten wurde noch Anilin durch die Chlorkalk-Reaktion und Überführung in Benzanilid nachgewiesen.

Das Auftreten von Anilin und dem erwähnten *N-Benzoat* bewies, daß die hydrierte Benzoylverbindung ein *O-Ester* war. Auf die Isolierung des vierten Spaltstückes, des *o-Amino-p-äthylphenols*, konnte daher verzichtet werden.

N^β-Acetyl-o-benzolhydrazo-p-äthylphenol.

$C_9H_5 \cdot C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot N(Ac) \cdot C_6H_5$.

Da das durch Kochen des Azokörpers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltene Acetat flüssig blieb, wurde es ohne weitere Reinigung mit 2½-prozentigem Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung reduziert. Das Reaktionsprodukt zeigte nach dem Verreiben mit wenig Methylalkohol, dann mit Ligroin den Schmelzpunkt 105—107°. Aus Methylalkohol wurde es durch vorsichtigen Wasser-Zusatz in winzigen, weißen Nadelchen gefällt, die bei derselben Temperatur schmolzen. An der Luft färbte sich der Körper rasch bräunlich.

0.2093 g Sbst.: 18.9 ccm N (18.5°, 774 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.6.

In feuchtem Zustande und feiner Verteilung wurde die Substanz von verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen, war also ein freies Phenol; doch färbte sich die Lösung bald dunkel, ein Zeichen, daß Oxydation eintrat. Wurde eine frisch bereitete Lösung möglichst rasch mit Essigsäure versetzt, so entstand ein schwach grünlich gefärbter Niederschlag, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 91—93° schmolz. Ein Gemisch mit der ursprünglichen Verbindung schmolz bei 96—98°; der Niederschlag stellte also nicht ganz reines Ausgangsmaterial dar.

Auch bei der reduktiven Spaltung erwies sich die Verbindung als ein *N*-Acetat. 0.5 g Substanz wurden mit 20 ccm einer 1-prozentigen Salmiaklösung und etwas Zinkstaub gekocht. Als nach etwa 1 Stunde die anfangs dunkel gewordene Flüssigkeit sich fast wieder entfärbt hatte, leitete man Wasserdampf durch das Gemisch, doch ging keine Spur von Anilin über. Nun wurde der Zinkstaub abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der getrockneten ätherischen Auszüge hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der sich als Acetanilid erwies.

o-[*p*-Äthyl-benzol]-azo-*p*-Äthylphenol. *p*-Äthyl-phenyldiazoniumchlorid aus reinem *p*-Äthylanilin wurde zu einer äquimolekularen Menge von *p*-Äthylphenol in 1-prozentiger Natronlauge gegeben.

Aus verdünntem Alkohol flache, glasglänzende, orangefarbige Nadeln vom Schmp. 44—45°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwer in wäßrigen Laugen. Löst sich mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure.

0.1745 g Sbst.: 16.9 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{16}H_{18}ON_2$. Ber. N 11.0. Gef. N 11.2.

N^β-Acetyl-*p*-Äthyl-benzolhydrato-*p*-Äthylphenol.
 $C_2H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot N(Ac) \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$.

Die rohe — ölige — Acetylverbindung des eben beschriebenen Azokörpers wurde mit Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung reduziert. Aus Methylalkohol konnte die ziemlich empfindliche Substanz durch fraktionierte Fällung mit Wasser in kleinen, weißen, verästelten Nadelchen gewonnen werden, die bei 94—96° schmolzen. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.1695 g Sbst.: 13.5 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{18}H_{22}O_2N_2$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.4.

Auch dieses Acetat löst sich leicht in wäßrigen Laugen und kann bei raschem Arbeiten im wesentlichen unverändert zurückgewonnen werden. Die Substanz ist daher ein *N*-Acetat.



2 g *as.*-Benzoyl-phenylhydrazin wurden in der entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst und zu einer Auflösung von 1.25 g *p*-Xylochinon in Wasser gegeben. Fast augenblicklich begann die Abscheidung eines gelben Körpers, doch ließ man das Gemisch einige Stunden stehen, um die Reaktion zu vollenden, da der zuerst entstandene Niederschlag noch unscharf schmolz. Als nach 12 Stunden abfiltriert wurde, bestand die Ausscheidung aus reinem Kondensationsprodukt, denn der Schmelzpunkt lag bei 122—124° und änderte sich beim Umkrystallisieren aus Ligroin nicht mehr.

Leicht löslich in kaltem Eisessig und Benzol, weniger in Alkohol, schwer in Ligroin und Petroläther.

Über die Umwandlung in die stabile, orangerote Form vom Schmp. 154—155° ist schon eingangs berichtet worden. Ein Präparat dieser Modifikation wurde analysiert.

0.1948 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 8.5. Gf. N 8.7.

Umlagerungsversuche. 0.3 g Substanz wurden in 300 ccm trockenem Äther gelöst und mit 1 g fein gepulvertem Ätzkali 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die anfangs orangefarbige Lösung war schmutzig-gelb geworden; eine Probe hinterließ beim Verdunsten einen Rückstand, der bei 135—146° schmolz. Da das erwartete Umlagerungsprodukt, das Benzoyl-*p*-benzolazo-*p*-xylenol, bei 137° schmilzt, schien es, als ob im wesentlichen dieser Körper entstanden sei. Eine Mischprobe schmolz jedoch bereits bei 120—132°; das fragliche Produkt konnte mithin nur wenig von jener Azoverbindung enthalten. Das Schütteln wurde daher fortgesetzt, ohne daß es jedoch gelang, ein einheitliches Produkt zu gewinnen. Beispielsweise lag nach 3 Tagen der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes bei 120—130°. Der Versuch wurde dann abgebrochen.

Eine gleiche Menge Xylochinon-benzoylphenylhydrazon ließ man in alkoholischer Lösung, zu der man 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge gefügt hatte, bei Zimmertemperatur stehen. Nach 3 Tagen hinterließ eine Probe nach dem Abdunsten des Alkohols reines Ausgangsmaterial vom Schmp. 153—155°.

Nach sechswöchigem Stehen wurde der Alkohol zum größten Teil im Vakuum abdestilliert und die Lösung darauf vorsichtig mit Wasser versetzt. Dabei schied sich ein Gemisch von derberen, roten und feineren, gelben Krystallen ab. Durch Dekantieren konnte man den größten Teil der roten Krystalle leicht abtrennen; sie erwiesen sich durch ihren Schmp. 153—155°

wiederum als unverändertes Hydrazon. Die gelben Krystalle ließen sich mechanisch nicht ganz von den roten befreien. Man schüttelte daher das Gemisch mit etwas Alkohol, der vorwiegend die gelbe Substanz löste. Aus dem Filtrat fielen auf Wasserzusatz gelbe Nadelchen, die bei 123—124° schmolzen.

Ein Gemisch dieses Produktes mit Benzoyl-benzolazo-*p*-xylenol vom Schmp. 137° schmolz bei 127—135°. Es ist daher anzunehmen, daß jene Substanz im wesentlichen das Umlagerungsprodukt darstellte, dem jedoch noch ein wenig Hydrazon beigemischt war.

Erwärmte man eine alkoholische Lösung [des Hydrazons mit Natronlauge, so färbte sie sich sofort tiefrot, [und auf Zusatz von Wasser und etwas Säure schied sich reines *p*-Benzolazo-*p*-xylenol aus.

Greifswald und Marburg, Chemische Institute.

**191. S. J. Thannhauser und G. Dorf Müller:
Über Pyrimidin-zucker. (Vorläufige Mitteilung.)**

[Aus dem Laboratorium der II. Medizinischen Klinik F. von Müller.]

(Eingegangen am 6. April 1914.)

Durch die Arbeit von Treat B. Johnson: »The origin of purines in Plants«¹⁾ werden wir zur nachstehenden vorläufigen Veröffentlichung veranlaßt.

Johnson vermutet, daß die Nucleosid-Bildung (Purin-zucker) in der Pflanze über die Pyrimidin-zucker vor sich geht. Aus den Arbeiten von Ritthausen über Couvicin und Vicin — stickstoffhaltige Verbindungen, welche aus Wicken- und Saubohnen-Samen erhalten wurden — schließt Johnson, daß das Vicin vielleicht als Glucosid des 2.6-Dioxy-4.5-diamino-pyrimidins aufzufassen sei. Er begründet diese Ansicht mit der Angabe, daß das zuckerfreie Spaltungsprodukt des Vicins, das Divicin, nach den Analysen von Ritthausen mit den Werten des 2.6-Dioxy-4.5-diamino-pyrimidins — den Kohlenstoffgehalt ausgenommen — genau übereinstimme.

Johnson bemerkt, daß er mit der Darstellung von Pyrimidin-zuckern beschäftigt sei und analog der Traubeschen Synthese²⁾ aus ihnen Purin-zucker zu erhalten hoffe. Synthetische Versuche und analytische Daten bringt er in der erwähnten Abhandlung nicht.

Wir sind seit geraumer Zeit mit der Darstellung von Pyrimidin-zuckern beschäftigt. Unter andrem haben wir eine Substanz erhalten,

¹⁾ Am. Soc. 36, 2, 337.

²⁾ B. 33, 3053 ff. [1900].