

mitteln löst sie sich leicht. Salze oder krystallisierte Derivate konnten nicht erhalten werden. Die Verbindung ist optisch inaktiv.

6.076 mg Sbst.: 16.795 mg CO<sub>2</sub>, 6.135 mg H<sub>2</sub>O. — 6.055 mg Sbst.: 0.315 ccm N (17°, 742 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 75.88, H 11.47, N 5.91. Gef. C 75.39, H 11.30, N 5.98.

0.408 g Hexahydro-hemioxysparteylen wurden mit 3.6 ccm 12-*n*.HCl 10 Stdn. auf 150° im Rohr erhitzt, mit Wasser verdünnt, von geringen Mengen verharzten Produktes abfiltriert, mit Äther ausgezogen und eingedampft. Es hinterblieben 0.47 g Aminosäure-chlorhydrat, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

## 210. Alfred Pongratz, Georg Markgraf und Erich Mayer-Pitsch: Über Absorptionsspektren einiger parasubstituierter Azobenzol-Abkömmlinge; ein Beitrag zur Dilthey-Wizingerschen Chromophortheorie.

[Aus d. Chem. Institut u. d. Institut für Theoret. u. Physikal. Chem. d. Universität Graz.]  
(Eingegangen am 2. Mai 1938.)

Die Dilthey-Wizingersche Chromophortheorie<sup>1)</sup> besagt im wesentlichen folgendes:

1) Chromophore sind koordinativ ungesättigte Einzelatome; sie verlieren ihre Chromophorfunktion bei Erreichen der koordinativen Sättigung.

2) Der Übergang eines koordinativ ungesättigten Einzelatoms, also eines Chromophors in den ionoiden Zustand bedingt sehr große Verstärkung der Lichtabsorption, und zwar wird dieser Übergang begünstigt durch die Anwesenheit auxochromer Gruppen. Auxochrome und Chromophore bilden somit eine Einheit, und ihr Zusammenspiel verursacht jene Erscheinungen, die unter dem Namen Bathochromie und Hypsochromie bekannt sind.

Der Übergang in den Ionisationszustand, der für die Farbverstärkung maßgebend ist, muß aber gemäß der Theorie nicht völlig eintreten, um die erwähnten Veränderungen der Farbe herbeizuführen. Es genügt schon allein das Auftreten eines innermolekularen elektrischen Gegensatzes an irgendwelchen Stellen des Moleküls.

Das ganze Erscheinungsgebiet der Farbigkeit wird von dieser Theorie unter einem einheitlichen Gesichtswinkel erfaßt und gestattet ihre Aussagen widerspruchlos auf Systeme auszudehnen, die im Sichtbaren nicht absorbieren, bei denen aber der von der Theorie geforderte Gang der Absorptionsmaxima an der Hand von U.-V.-Spektren beobachtet werden kann. Messungen dieser Art sind von M. Pestemer, T. Langer und F. Manchen<sup>2)</sup> an *o*-, *m*- und *p*-Amino-acetophenon und deren Chlorhydraten, bzw. an *o*-, *m*- und *p*-Amino-diphenyl und deren Chlorhydraten vorgenommen worden (M. Pestemer und E. Mayer-Pitsch<sup>3)</sup>).

Im positiven Sinne zur Wizingerschen Lehre nehmen A. Mangini<sup>4)</sup> und W. R. Brode<sup>5)</sup> Stellung.

Wir selbst haben uns die Aufgabe gestellt, die Tragfähigkeit der Theorie an einer Reihe von Azobenzol-Abkömmlingen zu prüfen. Unsere Wahl fiel aus einem bestimmten Grunde auf diese Körperklasse, weil Azobenzol und seine Abkömmlinge nach der neuen Theorie ihre Farbigkeit dem Vorhandensein innermolekularer elektrischer Gegensätze

<sup>1)</sup> W. Dilthey u. R. Wizinger, Journ. prakt. Chem. [2] 118, 321 [1928]; R. Wizinger, „Organische Farbstoffe“, Berlin u. Bonn 1933.

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 68, 338 [1936], bzw. Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien IIc, 145, 558 [1936].

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 70, 109 [1937], bzw. Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien IIb, 145, 109 [1937].

<sup>4)</sup> C. 1935 II, 2661.

<sup>5)</sup> C. 1929 I, 2638.

verdanken sollen; weiter schien uns die Ermittlung objektiver Meßgrößen von Bedeutung (Wizinger stützt sich z. Tl. auf Beobachtungen subjektiver Natur, wie visuelle Abschätzung der Farbe der Festkörper). Die Auswahl wurde so getroffen, daß einmal der Einfluß einer positivierenden<sup>6)</sup> oder negativierenden<sup>6)</sup> Gruppe für sich und dann in Gegenüberstellung mit ungleichartigen Gruppen studiert wurde. Zur Besetzung kamen nur die Parastellen des Azobenzols, um stellungsisomere Einflüsse auszuschalten. Es wurde an folgenden Verbindungen beobachtet:

- |                                      |                                                               |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 1) Azobenzol                         | 9) <i>p, p'</i> -Oxy-acetamino-azobenzol                      |
| 2) <i>p</i> -Oxy-azobenzol           | 10) <i>p, p'</i> -Nitro-dimethylamino-azobenzol               |
| 3) <i>p</i> -Amino-azobenzol         | 11) <i>p, p'</i> -Amino-dimethylamino-azobenzol               |
| 4) <i>p</i> -Acetamino-azobenzol     | 12) <i>p, p'</i> -Acetamino-dimethylamino-azobenzol           |
| 5) <i>p</i> -Dimethylamino-azobenzol | 13) <i>p</i> -Trimethylammonium-azobenzoljodid                |
| 6) <i>p</i> -Nitro-azobenzol         | 14) <i>p, p'</i> -Acetamino-trimethylammonium-azobenzoljodid. |
| 7) <i>p, p'</i> -Oxy-nitro-azobenzol |                                                               |
| 8) <i>p, p'</i> -Oxy-amino-azobenzol |                                                               |

Davon sind *p*-Nitro-azobenzol, *p, p'*-Oxy-acetamino-azobenzol, *p, p'*-Acetamino-dimethylamino-azobenzol und *p, p'*-Acetamino-trimethylammonium-azobenzoljodid Neumessungen,

Lage der Bandenmaxima in  $\text{mm}^{-1}$  und  $\log \epsilon^*$ ).

Verbindung	Konz. in MM/l	$\text{mm}^{-1}$ ( $\log \epsilon$ )	
1) Azobenzol	2.802	[2240] (2.73)	3130 (4.42)
2) Azobenzol-trimethylammoniumjodid	2.618	[2258] (2.73)	3130 (4.32)
3) <i>p</i> -Nitro-azobenzol	2.176		3000 (4.49)
4) <i>p</i> -Oxy-azobenzol	2.505		2870 (4.42)
5) <i>p</i> -Acetamino-azobenzol	2.067		2870 (4.50)
6) <i>p, p'</i> -Acetamino-azobenzol-trimethylammoniumjodid	2.612		2765 (4.45)
7) <i>p, p'</i> -Oxy-acetamino-azobenzol	1.930	2720 (4.66)	[4050] (4.11)
8) <i>p, p'</i> -Oxy-nitro-azobenzol	2.041	2595 (4.47)	[3875] (4.04)
9) <i>p, p'</i> -Oxy-amino-azobenzol	2.357	2595 (4.45)	[4024] (4.05)
10) <i>p</i> -Amino-azobenzol	2.558	2570 (4.40)	[4000] (4.00)
11) <i>p</i> -Dimethylamino-azobenzol	2.249	2440 (4.48)	[3920] (4.04)
12) <i>p, p'</i> -Amino-dimethylamino-azobenzol	2.166	2395 (4.61)	[3940] (4.09)
13) <i>p, p'</i> -Acetamino-dimethylamino-azobenzol	1.820	2320 (4.57)	[3145] (4.01)
14) <i>p, p'</i> -Nitro-dimethylamino-azobenzol	3.370	4330 2090 (4.52)	(4.22) [3490] (4.08)

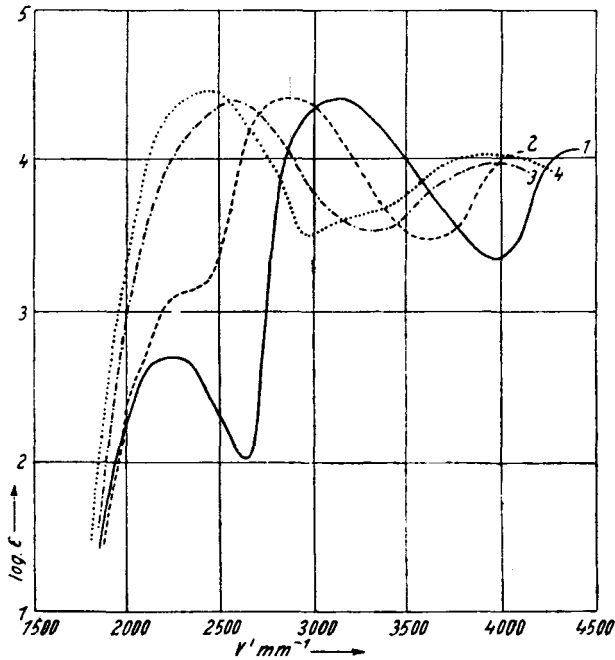
\*) Die Zahlenwerte  $\nu'$  der Nebenbande stehen in eckigen, jene von  $\log \epsilon$  in runden Klammern.

<sup>6)</sup> Im relativen Sinne.

alle übrigen Wiederholungen mit den eigenen Mitteln, um bessere Vergleichbarkeit zu erzielen. In der Tafel sind die Ergebnisse übersichtlich zusammengestellt, und zwar ist die Reihung nach fallenden Werten  $\nu'_{\max}$  der Hauptbande erfolgt.

Ein flüchtiger Blick auf die Zusammenstellung lehrt, daß das unsubstituierte Azobenzol mit dem größten Wert für  $\nu'_{\max}$  (3130) auftritt, somit alle *para*-substituierten Azobenzole in bezug auf die Farbverschiebung tiefer gefärbt erscheinen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Wizingerschen Lehre: innermolekulare elektrische Gegensätze werden schon durch einen Substituenten allein hervorgerufen bzw. verstärkt. Mit der Lagenverschiebung des Maximums geht der Wert für  $\epsilon_{\max}$  nicht Hand in Hand. Den höchsten Wert für die molare Extinktion weist die Hauptbande des *p,p'*-Oxy-amino-azobenzols auf mit  $\log \epsilon = 4.66$ . Im übrigen sind die Abweichungen der  $\epsilon$ -Werte von einem Mittelwert nicht gerade namhaft. Für die gemessene Reihe sind die Lagen der Bandenmaxima kennzeichnender und gestatten folgende Aussagen:

Bezüglich der bathochromen Wirkung lassen sich die Gruppen in eine Reihe ordnen. An niedrigster Stelle steht das H-Atom, darauf folgen JN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, OH und HN.CO.CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, oder mit Worten: die Verschiebung



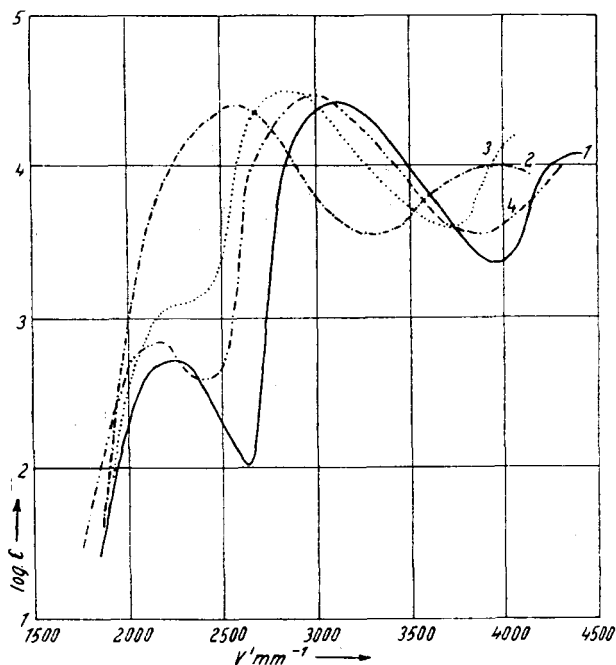
Abbild. 1.

- 1) Azobenzol
  - - - 2) *p*-Oxy-azobenzol
  - · - · 3) *p*-Amino-azobenzol
  - · · 4) *p*-Dimethylamino-azobenzol
- } in Äthanol

der Lage des Bandenmaximums nach niedrigeren Frequenzen nimmt vom Wasserstoff gegen die Dimethylaminogruppe stetig zu, als Folge des immer stärker werdenden elektrischen Gegensatzes an den Stickstoffatomen der Azogruppe (s. Abbild. 1 u. 2). Dabei sind die aufgezählten Gruppen mit

Ausnahme der  $\text{NO}_2$ -Gruppe als relativ positivierend zu bezeichnen. Man sieht also, daß der Ladungssinn einer Gruppe an sich nicht ausschlaggebend ist für das Zustandekommen eines elektrostatischen Ladungsgegensatzes zwischen den beiden N-Atomen der Azogruppe.

Auf der gleichen Ursache beruht die Erscheinung, daß bei Gleichhalten eines Substituenten und Wechsel des zweiten im anderen Benzolkern stetige Verschiebungen der Lage der Hauptbande zu beobachten sind, wenn z. B. der Reihe nach die Gruppen: H,  $\text{NH}$ .CO. $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$  in Gegenüberstellung



Abbild. 2.

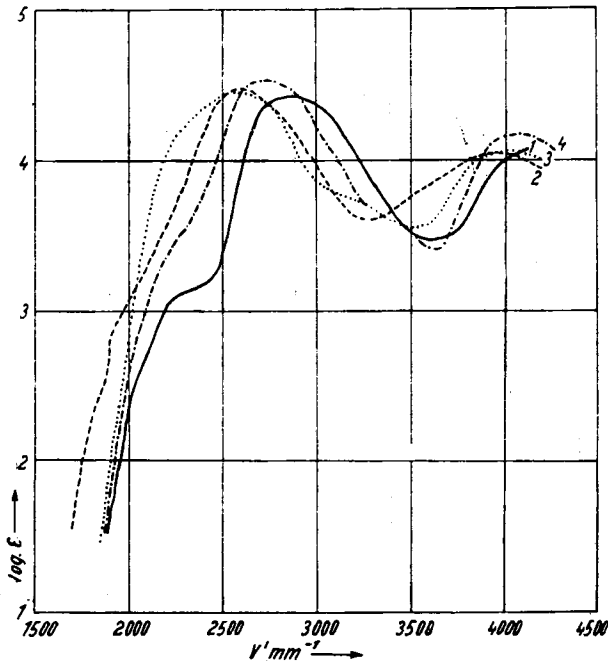
- |                                        |              |
|----------------------------------------|--------------|
| 1) Azobenzol                           | } in Äthanol |
| --- 2) <i>p</i> -Amino-azobenzol       |              |
| ..... 3) <i>p</i> -Acetamino-azobenzol |              |
| ----- 4) <i>p</i> -Nitro-azobenzol     |              |

mit der Gruppe  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  gebracht werden (s. Abbild. 3 u. 4). Es entspricht der Erwartung, wenn hinsichtlich der Größe der Verschiebung mit der Zusammenstellung:  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  zu  $\text{NO}_2$  der größte Effekt erzielt wird, weil dies jene Gruppen sind, die den stärksten gegensätzlichen Ladungssinn besitzen (hinsichtlich der Wirkung).

Aus der Zahlenreihe der Tafel geht aber noch weiter hervor, daß sich die Zusammenstellungen  $\text{NO}:\text{NH}_2$ ,  $\text{HO}:\text{NO}_2$  und  $\text{H}:\text{NH}$ .CO. $\text{CH}_3$  in ihrer Verschiebungswirkung ungefähr gleichwertig verhalten.

Die Ergebnisse der Meßreihe fügen sich in groben Zügen ohne Widerspruch in die von Wizinger aufgestellten Regeln, solange nur ein Substituent mit Chromophorfunktion im Molekül sich befindet. Insbesondere ist es die Acetaminogruppe, die je nach der Natur der zweiten Gruppe Lagenverschiebungen des Bandenmaximums in gegensätzlicher Weise verursacht (s. in d. Tafel die Beisp. 7, 10 bzw. 12 u. 13).

Wir untersuchten noch an zwei Azobenzol-Abkömmlingen das Erlöschen der Chromophorfunktion beim Übergang des zentralen koordinativ ungesättigten Gruppenatoms in den koordinativ gesättigten Zustand. Der Übergang des koordinativ ungesättigten Stickstoffatoms der Dimethylaminogruppe in den gesättigten Zustand vollzieht sich in einzelnen Fällen glatt, wenn an die Dimethylaminogruppe Methyljodid angelagert wird, wobei quartäre Ammoniumsalze gebildet werden. Die ersten, wenn auch qualitativen, Beobachtungen grundsätzlicher Art an einem Ammoniumsalz



Abbild. 3.

- 1) *p*-Oxy-azobenzol
  - - - 2) *p,p'*-Oxy-nitro-azobenzol
  - · · 3) *p,p'*-Oxy-amino-azobenzol
  - · - · 4) *p,p'*-Oxy-acetamino-azobenzol
- } in Äthanol

des Azobenzols gehen auf J. Thiele<sup>7)</sup> zurück, indem er die Gleichfärbigkeit des nach den Angaben von G. Berju<sup>8)</sup> erhältlichen Azobenzol-trimethylammoniumjodides mit dem labilen hellroten Hydrochlorid des Aminoazobenzols zur Diskussion stellt, ohne sich der Tragweite seiner Beobachtungen im vollen Umfang bewußt zu sein.

A. Hantzsch<sup>9)</sup> stellte später Versuche mit einer großen Zahl von Aminoazoverbindungen an und sicherte die Existenz von drei Reihen von Salzen der Aminoazobenzole. Als wesentliches Ergebnis im Zusammenhang mit unserer Arbeit wollen wir die optische Untersuchung des Azobenzol-trimethylammoniumjodides hervor-

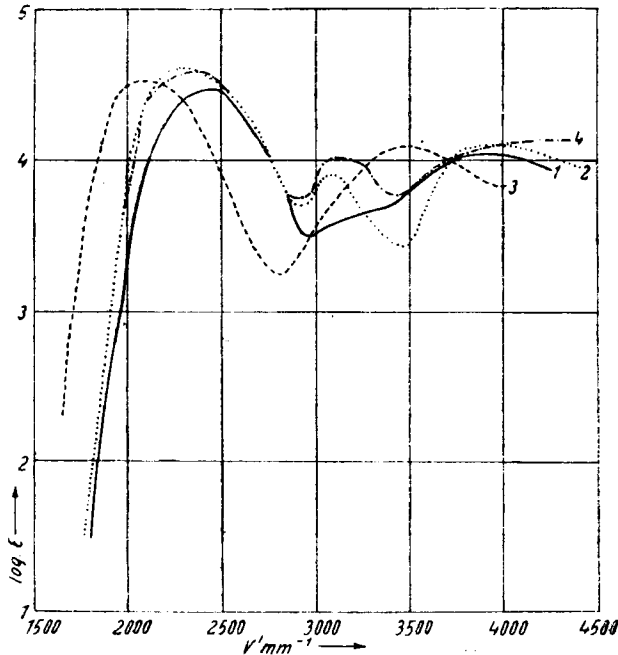
<sup>7)</sup> B. **36**, 3965 [1903].

<sup>8)</sup> B. **17**, 1402 [1884].

<sup>9)</sup> B. **42**, 2129 [1909]; **41**, 1177 [1908].

heben, dessen Absorptionsspektrum jenem des Azobenzols weitgehend ähnlich ist. Hantzsch hat somit als erster den exakten Nachweis erbracht, daß der Ammoniumgruppe in optischer Hinsicht ungefähr die gleichen konstitutiven Einflüsse zukommen wie dem koordinativ gebundenen Wasserstoffatom.

In unserer Versuchsreihe haben wir die Beobachtung an Azobenzol-trimethylammoniumjodid der besseren Vergleichbarkeit wiederholt und jene an *p, p'*-Acetamino-azobenzol-trimethylammoniumjodid zur Er-

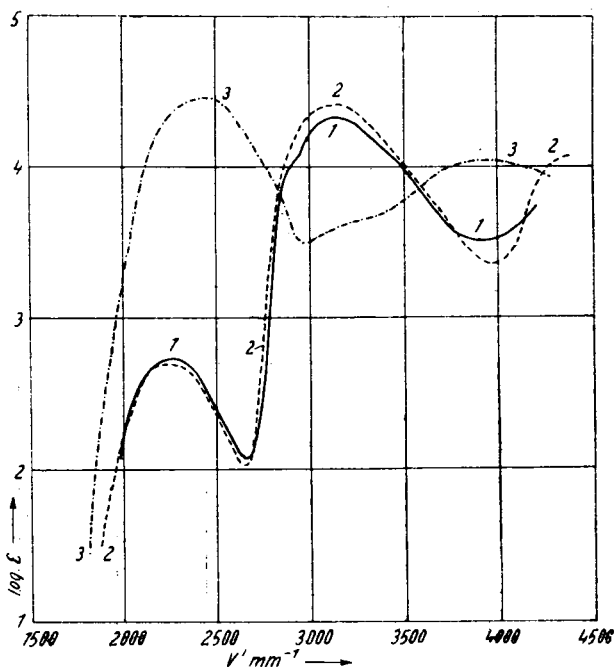


Abbild. 4.

- |                                                            |              |
|------------------------------------------------------------|--------------|
| ..... 1) <i>p</i> -Dimethylamino-azobenzol                 | } in Äthanol |
| ..... 2) <i>p, p'</i> -Dimethylamino-azobenzol             |              |
| ----- 3) <i>p, p'</i> -Nitro-dimethylamino-azobenzol       |              |
| -.-.-.- 4) <i>p, p'</i> -Acetamino-dimethylamino-azobenzol |              |

gänzung der obigen Messung vorgenommen. In beiden Fällen ist das Ergebnis als hinreichend übereinstimmend mit den Wizingerschen Auffassungen zu bezeichnen. Die Azobenzol-trimethylammoniumjodid-Kurve deckt sich, wie dies auch Hantzsch fand, mit jener des Azobenzols (Abbild. 5). Im Prinzip besteht auch weitgehende Übereinstimmung zwischen den Kurven des *p*-Acetamino-azobenzols und *p, p'*-Acetamino-azobenzol-trimethylammoniumjodides (Abbild. 6). Wir hatten noch die Absicht, durch Darstellung und Aufnahme der Kurve des *p, p'*-Nitro-azobenzol-trimethylammoniumjodids die Ähnlichkeit dieser zu erwartenden Kurve mit jener des *p*-Nitro-azobenzols aufzuzeigen und auf diese Weise die Gültigkeit der Auffassung über die Natur der chromophoren Gruppen auf eine breitere Grundlage zu stellen. Unter den Bildungsbedingungen, wie sie für die Gewinnung des Azobenzol-trimethylammonium-

jodides gelten, ist die Umsetzung des *p*, *p'*-Acetamino-dimethylamino-azobenzols mit Methyljodid unvollständig, mit *p*, *p'*-Nitro-dimethylamino-azobenzol tritt überhaupt keine Reaktion ein. Sterische Gründe dürften aber kaum die Ursache für dieses Verhalten sein, denn die Nitrogruppe befindet sich in *p'*-Stellung im zweiten Phenylrest des Moleküls; vielmehr ist anzunehmen, daß das Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe trotz Fehlens der koordinativen Sättigung durch die Anwesenheit der  $\text{NO}_2$ -Gruppe valenzchemisch gesättigt ist. Wir haben die Absicht, in diesem Zusammenhang



Abbild. 5.

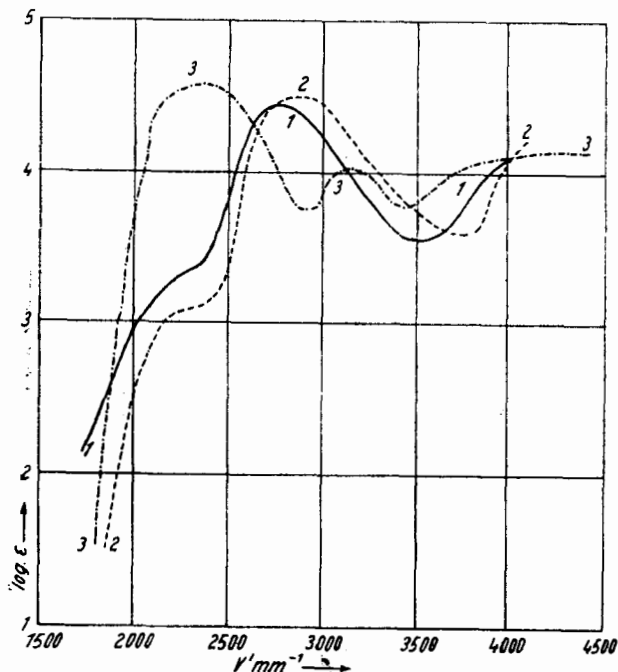
- |           |                                               |              |
|-----------|-----------------------------------------------|--------------|
| -         | 1) <i>p</i> -Azobenzoltrimethyl-ammoniumjodid | } in Äthanol |
| ----      | 2) Azobenzol                                  |              |
| - . . . . | 3) <i>p</i> -Dimethylamino-azobenzol          |              |

das Verhalten der Dimethylaminogruppe in andern Molekülen zu studieren (Dimethylanilin, Malachitgrün, Krystallviolett).

Um aber jeden Zweifel über den Ort der Anlagerung des Methyljodids in Azobenzolderivaten mit Dimethylaminogruppe zu beseitigen, haben wir das Verhalten des unsubstituierten Azobenzols gegen Methyljodid untersucht, indem wir es auf die gleiche Weise mit Methyljodid behandelten. Dabei mußten wir feststellen, daß unsere Vorsicht nicht unbegründet war: Azobenzol reagiert mit Methyljodid bei  $100^\circ$ , wenn auch nicht vollständig, in einer noch nicht geklärten Weise. Nach dem Erkalten der ursprünglich klaren Lösung finden sich darin zahlreiche braune Krystalle, die sich vom Azobenzol durch Aussehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden und beim Behandeln mit wäßriger Jodkaliumlösung oder beim Erwärmen mit

Mineralsäuren Jod abgeben. Natur und Eigenschaften dieses Reaktionsproduktes werden wir noch näher untersuchen.

Die eingangs zitierten Messungen von M. Pestemer und Mitarbeitern an den farblosen Aminoacetophenonen und Aminodiphenylen und deren Chlorhydraten halten wir für sehr lehrreich. Sie zeigen, daß die Chromophorfunktion eben derselben Gruppen auch bei den im U.-V. absorbierenden Verbindungen erhalten bleibt. Das Erlöschen des koordinativ ungesättigten Zustandes zeigt sich auch dadurch, daß die Spektren der Chlorhydrate der oben genannten Verbindungen mit Ausnahme der *o*-Derivate fast ganz jenen der aminfreien Muttersubstanzen gleichen. Über weitere Schlußfolgerungen bezüglich dieser Ergebnisse siehe M. Pestemer und H. Flaschka<sup>10)</sup>.



Abbild. 6.

- |       |                                                            |              |
|-------|------------------------------------------------------------|--------------|
| ----- | 1) <i>p,p'</i> -Acetamino-azobenzol-trimethylammoniumjodid | } in Äthanol |
| ----- | 2) <i>p</i> -Acetamino-azobenzol                           |              |
| ----- | 3) <i>p,p'</i> -Acetamino-dimethylamino-azobenzol          |              |

Wir möchten zum Schlusse der Auffassung Raum geben, daß die auf optischem Wege gewonnenen Erkenntnisse für die experimentelle Chemie von Nutzen sind; fügen sie sich doch ungezwungen z. B. in die bei Substitutionsvorgängen des Benzols gewonnenen Erfahrungen ein. (Man denke, um nur ein Beispiel herauszugreifen, an das verschiedene Verhalten des Anilins gegenüber Salpetersäure, je nachdem ob außer Salpetersäure auch Essigsäure oder starke Schwefelsäure anwesend ist.)

<sup>10)</sup> Monatsh. Chem. **71**, 325—332 [1938], bzw. Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien **146**, 771—778 [1938].



### Beschreibung der Versuche.

Die Absorptionenaufnahmen wurden nach der Scheibe-Methode mit rotierendem Sektor mit Doppelausschnitten von 6—45° und Cüvetten mit 0.02—10.0 cm Schichtdicke aufgenommen. Die Äthanol-Lösung war im Mittel 0.002-molar. Als Lichtquelle diente für das Ultraviolett ein Nickel-Eisen-Funken, für das Sichtbare eine Punktlicht-Lampe. Als Aufnahmematerial wurden Agfa-Spektral-Total-Platten verwendet.

In den Absorptionskurven sind auf den Abszissen die Wellenzahlen (reziproke Wellenlängen  $\nu$  in  $\text{mm}^{-1}$ ), auf den Ordinaten die Logarithmen der Extinktionskoeffizienten aufgetragen.

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist:  $\log I_0/I_D = \epsilon \cdot c \cdot d$ .  $I_0$  ist die Intensität des eintretenden,  $I_D$  die Intensität des austretenden Lichtes,  $c$  die Konzentration in Molen je Liter Lösung,  $d$  die Schichtdicke in cm,  $\epsilon$  der dekadische molare Extinktionskoeffizient.

#### Reinigung und Darstellung der Präparate.

**Azobenzol:** Herkunft: Fraenkel & Landau, Berlin (abgek. F. L.), wurde 5-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 68° korr., Lit. 68°.

***p*-Oxy-azobenzol:** Dargestellt nach den Angaben von Oddo-Puxeddu<sup>11)</sup>, durch Diazotieren von Anilin und Kuppeln mit Phenol. Nach 7-maligem abwechselnden Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol schmolz die Verbindung bei 155—156° (korr.), Lit. 152°.

***p*-Amino-azobenzol (F. L.):** Zehnmal wechselweise aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 124.5—125.5° (korr.), Lit. 125—126°.

***p*-Acetamino-azobenzol:** Wurde nach G. Schultz<sup>12)</sup> durch Kochen von Aminoazobenzol mit Essigsäureanhydrid und darauffolgendes 7-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol gewonnen. Schmp. 144—145° (korr.), Lit. 144—146°, 144°, 143°, 141°.

***p*-Dimethylamino-azobenzol (F. L. mit *p. a.* bezeichnet):** Wurde 3-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 118—118.5° (korr.), Lit. 114°, 115°, 117°.

***p*-Nitro-azobenzol:** Nach A. Angeli und L. Alessandri<sup>13)</sup> durch Kondensation von *p*-Nitroanilin mit Nitrosobenzol in Eisessig-Lösung gewonnen und zum Zwecke der Reinigung 5-mal abwechselnd aus Alkohol und Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 134.5° bis 135° (korr.), Lit. 134—135°.

***p,p'*-Oxy-nitro-azobenzol:** Nach Meldola<sup>14)</sup> durch Diazotieren von *p*-Nitroanilin und Kuppeln mit Phenol dargestellt und nach 7-maligem abwechselnden Umkrystallisieren aus Alkohol und Xylol gereinigt. Schmp. 219.0—219.5° (korr.), Lit. 212° bis 213°, 211°, 207°.

***p,p'*-Oxy-amino-azobenzol:** Synthese nach Meldola<sup>15)</sup> durch Reduktion von *p,p'*-Oxy-nitro-azobenzol mit Schwefelammon. Aus Wasser 5-mal umkrystallisiert. Schmp. 188—189° (korr.), Lit. 185—186°.

***p,p'*-Oxy-acetamino-azobenzol:** Darst. nach J. Th. Hewitt und W. Thomas<sup>16)</sup> durch Diazotieren von *p*-Aminoacetanilid und Kuppeln mit Phenol. Die Verbindung wurde 7-mal wechselweise aus Alkohol und einer Mischung Nitrobenzol/Xylol (1:1) umkrystallisiert. Schmp. 202.5—203.0° (korr.), Lit. 198°, 203°.

***p,p'*-Nitro-dimethylamino-azobenzol:** Nach Meldola<sup>17)</sup>, durch Diazotieren von *p*-Nitroanilin und Kuppeln mit Dimethylanilin gewonnen. Umkrystallisiert wurde 10-mal wechselweise aus einem Gemisch Nitrobenzol/Xylol (1:2), Xylol und zum Schlusse aus Toluol. Schmp. 234.5—235.0° (korr.), Lit. 229—230°, 225—226°.

***p,p'*-Amino-dimethylamino-azobenzol:** Darst. nach Meldola<sup>17)</sup>, durch Reduktion von *p,p'*-Nitro-dimethylamino-azobenzol mittels Schwefelammoniums. Nach

<sup>11)</sup> B. 88, 2752 [1905].

<sup>12)</sup> B. 17, 463 [1884].

<sup>13)</sup> Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] 20 II, 171 [1911].

<sup>14)</sup> Journ. chem. Soc. London 47, 658 [1885].

<sup>15)</sup> Journ. chem. Soc. London 47, 659 [1885].

<sup>16)</sup> Journ. chem. Soc. London 95, 1294 [1909].

<sup>17)</sup> Journ. chem. Soc. London 45, 107 [1884].

6-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol schmolz die Verbindung bei 191.5—192° (korr.), Lit. 182—183° (!).

*p, p'*-Acetamino-dimethylamino-azobenzol: Nach W. A. Jacobs und M. Heidelberger<sup>18)</sup> durch Kuppeln von diazotiertem *p*-Amino-acetanilid mit Dimethylanilin hergestellt und 6-mal abwechselnd aus Xylol und Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 226—227° (korr.), Lit. 226—227°.

*p*-Azobenzol-trimethylammoniumjodid: Nach D. Vorländer und E. Mumme<sup>19)</sup>, durch 3-stdg. Erhitzen von Azobenzol in Methyljodid. Das Reaktionsprodukt wird 2-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 185.6—186.0° (korr.), Lit. 185°.

*p, p'*-Acetamino-azobenzol-trimethylammoniumjodid: 1 g Azobenzol wird mit 3 ccm Methyljodid 3 Stdn. in der Wasserbadkanone erhitzt; die Umsetzung ist nach dieser Zeit keineswegs eine vollständige. Der Eindunstrückstand wird mit Wasser aufgenommen und das klare Filtrat soweit eingengt, bis Krystallisation eintritt. Dann wird noch ein zweites Mal aus Wasser umkrystallisiert. Schöne gelbbraune Krystalle. Ausb. 0.19 g. Schmp. 197° (korr.).

3.876 mg Sbst.: 1.66 mg H<sub>2</sub>O, 6.74 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>J. Ber. C 48.10, H 4.99. Gef. C 47.54, H 4.80.

Meinem Freunde und Kollegen M. Pestemer bin ich für seine Unterstützung zu Dank verpflichtet.

## 211. Alfons Krause und Alfred Sobota: Magnesiumhydroxyd als Verstärker der peroxydativen Eigenschaften des amorphen EisenIII-hydroxyd-Katalysators. Die Geschwindigkeit der Ameisensäure-Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 20°. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XLIII. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]

(Eingegangen am 16. Mai 1938.)

Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, hat das röntgenographisch amorphe EisenIII-hydroxyd (Orthoferrihydroxyd) sowohl H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-zersetzende Eigenschaften als auch die Fähigkeit, den Sauerstoff des Wasserstoffperoxyds auf verschiedene Acceptoren zu übertragen. In seiner Eigenschaft als Red-Ox-Katalysator vermittelt es z. B. die Oxydation der Ameisensäure sowie anderer aliphatischer Säuren mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indem diese schon bei Zimmertemperatur, und zwar in beliebigen Mengen, zu CO<sub>2</sub> verbrannt werden können<sup>2)</sup>. Im Laufe weiterer Untersuchungen fanden wir, daß manche Fremdhydroxyde die katalysatorischen Eigenschaften des Orthohydroxyds bedeutend verstärkten. So bewirkte die Zugabe von etwas Kupferhydroxyd oder Kupferoxyd zum Orthohydroxyd eine deutliche Beschleunigung der Ameisensäure-Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Wir werden über diese, mit J. Rajewski ausgeführten Versuche gesondert und an anderer Stelle berichten. Abgesehen von Kupferhydroxyd war jedoch der Einfluß anderer, mechanisch beigemengter

<sup>18)</sup> Journ. biol. Chem. **21**, 122 [1915].

<sup>19)</sup> B. **36**, 1486 [1903].

<sup>1)</sup> XLII. Mitteil. vergl. A. Krause, F. Kocpczyński u. J. Rajewski, B. **71**, 1229 [1938].

<sup>2)</sup> A. Krause u. M. Gawrychowa, B. **70**, 439 [1937].