

Über Phenolalkohole.

V. Mitteilung: Das Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen.¹

Von

E. Ziegler und **G. Zigeuner**.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 12. Febr. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 17. April 1947.)

Nach Untersuchungen von *K. Fries* und *K. Kann*² verwandelt sich der 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol beim Kochen mit 5%iger wäßriger Natronlauge allmählich in das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan. *E. Ziegler*³ und Mitarbeiter haben vermutet, daß vorerst eine Spaltung des Phenolalkohols in Formaldehyd und 2,4-Dimethylphenol eintritt, wobei letzteres unter Wasserabspaltung mit noch unverändertem 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol unter Bildung des oben erwähnten Diphenylmethanproduktes reagiert.

Anlässlich einiger Vorversuche, die Entstehung des 2,4-Dimethylphenols als Zwischenstoff bei der genannten Umwandlung mit Hilfe von Diazoniumverbindungen nachzuweisen, konnten wir folgende überraschende Feststellung machen.

Versetzt man eine Lösung von m-Xylenolalkohol (I) in 10%iger Natronlauge mit Benzoldiazoniumsulfat, so tritt augenblicklich Kupplung ein. Das Reaktionsprodukt erwies sich als 2-Oxy-3,5-dimethyl-azobenzol (II), das erstmalig angeblich von *E. Grewingk*⁴, später von *K. v. Auwers*⁵

¹ Als I. bis IV. Mitteilung gelten folgende Arbeiten: I. Mitteilung: Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1871 (1941); II. Mitteilung: Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 664 (1943); III. Mitteilung: Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 731 (1944); IV. Mitteilung: Mh. Chem. **78** (im Druck).

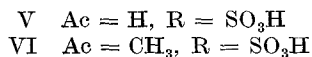
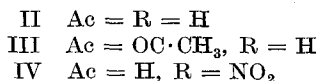
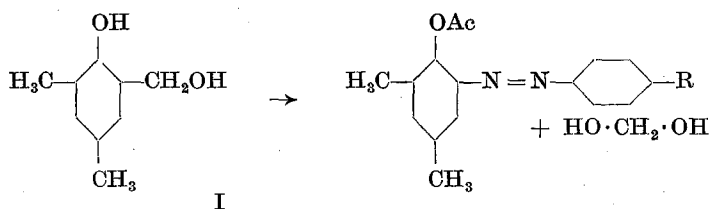
² Liebigs Ann. Chem. **353**, 352 (1907).

³ *E. Ziegler*, *H. Meralla* und *J. Simmler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 664 (1943).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 148 (1886).

durch Kupplung des 2,4-Dimethylphenols mit Benzoldiazoniumchlorid erhalten wurde. Auch das von uns dargestellte Monoacetat III stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von *K. v. Auwers* beschriebenen überein, es kann daher an der Identität beider Verbindungen nicht gezweifelt werden.

Im selben Sinne verläuft die Umsetzung des Phenolalkohols I mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bzw. Diazosulfanilsäure.



Im ersten Falle entsteht das gleichfalls schon von *K. v. Auwers*⁵ beschriebene 2-Oxy-3,5-dimethyl-4'-nitro-azobenzol (IV). Mit Diazosulfanilsäure bildet sich die 2-Oxy-3,5-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(4'), von der nur das Bariumsalz⁴ in der Literatur beschrieben ist.

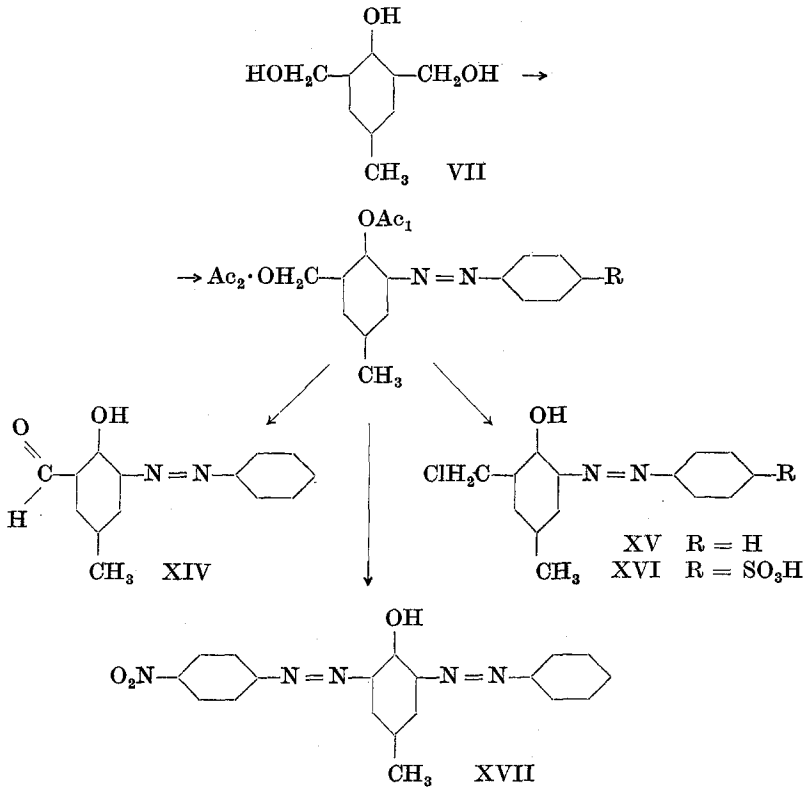
Da diese Sulfonsäure V und auch ihre Abkömmlinge hartnäckig beträchtliche Mengen an Alkalisalzen festhalten, konnte deren Zusammensetzung auf Grund von Elementaranalysen nicht sichergestellt werden. Die Molekulargröße wurde jedoch mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmungen festgestellt. Die Methylierung der Azobenzolsulfonsäure V mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung gibt voraussichtlich den Phenolmethyläther VI. Die Löslichkeit in Wasser und wäßriger Natronlauge nimmt nämlich, verglichen mit dem Ausgangskörper V, stark ab.

Die Ausbeuten an Azokörpern betragen bei den besprochenen Umsetzungen etwa 70%.

Im Prinzip gleichartig verhält sich gegenüber Diazoniumverbindungen das 2,6-Dimethylol-4-methylphenol (p-Kresol-dialkohol) (VII). Der Ersatz der Methylolgruppen im Phenoldialkohol VII durch Azogruppen erfolgt jedoch nicht gleichzeitig, sondern hintereinander. So tritt bei der Umsetzung mit Benzoldiazoniumsulfat vorerst nur eine Azogruppe durch Eliminierung einer Methylolgruppe unter Bildung von 2-Oxy-3-oxy-methyl-5-methyl-azobenzol (VIII) ein. Das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen folgt aus der Bildung des Diacetates IX.

⁵ Liebigs Ann. Chem. **365**, 291 (1909).

⁶ Liebigs Ann. Chem. **356**, 164 (1907); Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1293 (1914).



- VIII $\text{Ac}_1 = \text{Ac}_2 = \text{R} = \text{H}$
 IX $\text{Ac}_1 = \text{Ac}_2 = \text{OC} \cdot \text{CH}_3$, $\text{R} = \text{H}$
 X $\text{Ac}_1 = \text{Ac}_2 = \text{H}$, $\text{R} = \text{NO}_2$
 XI $\text{Ac}_1 = \text{Ac}_2 = \text{OC} \cdot \text{CH}_3$, $\text{R} = \text{NO}_2$
 XII $\text{Ac}_1 = \text{Ac}_2 = \text{H}$, $\text{R} = \text{SO}_3\text{H}$
 XIII $\text{Ac}_1 = \text{CH}_3$, $\text{Ac}_2 = \text{H}$, $\text{R} = \text{SO}_3\text{H}$

Bei der Oxydation des Azokörpers VIII mit *m*-nitrobenzol-sulfosaurem Natrium in alkalischer Lösung entsteht 3-Methyl-5-benzolazo-6-oxybenzaldehyd (XIV), der mit Semicarbazid ein bei 212° schmelzendes Semicarbazon gibt. Das Vorhandensein einer Oxymethylgruppe kann aber auch auf Grund einer von *E. Ziegler*⁷ allgemein an Phenolalkoholen gemachten Beobachtung nachgewiesen werden, nach welcher letztere in Gegenwart von konz. Salzsäure leicht die entsprechenden Chlormethylphenole bilden. Tatsächlich reagiert der Azokörper VIII mit konz. Salzsäure zum 3-Methyl-5-benzolazo-6-oxy-benzylchlorid (XV).

Bei Einwirkung von *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf 2,6-Dioxy-methyl-4-methylphenol (VII) bildet sich gleichfalls ein Monoazoprodukt,

⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 731 (1944).

das 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-4'-nitro-azobenzol (X), welches bei der Acetylierung ein Diacetat XI gibt. Nicht anders verhält sich der p-Kresoldialkohol (VII) gegenüber Diazosulfanilsäure, es entsteht die 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') (XII), die sich bei der Methylierung mit Dimethylsulfat voraussichtlich zum Phenolmethyläther XIII, mit konz. Salzsäure zur 2-Oxy-3-chlormethyl-5-methyl-azobenzolsulfonsäure-(4') (XVI) umsetzt.

Das 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol (VIII) vermag, da es eine weitere Methylolgruppe enthält, nochmals zu kuppeln. Mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bildet sich das 2-Benzolazo-4-methyl-6-(4'-nitrobenzolato)-phenol (XVII). Die Beweglichkeit der zweiten Oxymethylgruppe scheint jedoch vermindert, denn der Kupplungsvorgang verläuft sehr zögernd und auch die Ausbeute an Diazokörper XVII ist relativ gering (etwa 30%). Die Verminderung der Reaktionsfähigkeit gibt sich daran zu erkennen, daß die an Oxybenzylalkoholen beobachtete Verätherungsreaktion⁸ beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hier nicht eintritt.

Voraussetzung für die von uns an Phenolalkoholen unter Eliminierung von Methylolgruppen festgestellte Kupplungsfähigkeit ist das Vorhandensein einer freien phenolischen Hydroxylgruppe. So reagiert z. B. der Phenolmethyläther des p-Kresoldialkohols und der Benzylalkohol⁹ unter analogen Reaktionsbedingungen nicht in diesem Sinne. Letzterer gibt, wie schon lange bekannt, bei der Umsetzung mit Benzoldiazoniumchlorid vorwiegend Benzaldehyd und in geringerer Menge Phenylbenzyläther.

Die Reaktionsfähigkeit der Phenolalkohole, die sich nicht nur gegenüber Diazoniumverbindungen bemerkbar macht, scheint in einer gegenseitigen Beeinflussung von phenolischer und alkoholischer Hydroxylgruppe begründet zu sein.

Der Ablauf der an den Phenolalkoholen beobachteten Kupplungsreaktion könnte über eine Reihe instabiler Zwischenstoffe erfolgen:

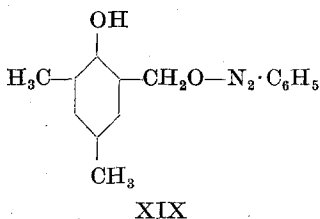
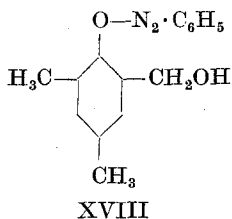
1. In Analogie zu den von *O. Dimroth*¹⁰ und Mitarbeitern an Phenolen gemachten Beobachtungen wäre die Entstehung eines Diazophenol-esters XVIII denkbar, der durch Wanderung des Azorestes und unter gleichzeitiger Verdrängung der Methylolgruppe in Form von Formaldehyd in den Oxyazokörper II übergehen müßte.

Die Bildung eines solchen Diazoesters XVIII würde aber vorerst zur Abscheidung eines in wäßriger Lauge unlöslichen Produktes führen, was jedoch bei keinem unserer Versuche beobachtet werden konnte.

⁸ *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Wiener Chem. Ztg. **47**, 151 (1944).

⁹ *A. Hantzsch* und *R. Vock*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2061 (1903).

¹⁰ *O. Dimroth*, *H. Leichlin* und *O. Friedemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1534 (1918).



2. Mehr Wahrscheinlichkeit kommt der Bildung eines Diazoesters XIX als Zwischenstoff zu, da die Oxymethylgruppe eine weitaus größere Reaktionsfähigkeit als die phenolische Hydroxylgruppe aufweist. Dies kommt z. B. bei Umsetzungen mit Benzoylchlorid, wobei sich primär die Alkoholbenzoate bilden, deutlich zum Ausdruck. Auch Chlormethylphenole reagieren, wie in einer späteren Mitteilung gezeigt werden wird, unter gewissen Bedingungen leicht mit der Oxymethylgruppe.

Ob eine intermolekulare Abspaltung von Formaldehyd aus dem Diazoester XIX so leicht vor sich geht, wie es zur raschen Bildung des Azokörpers II notwendig wäre, kann derzeit nicht gesagt werden.

3. Die Ursache der leichten Umsetzung von Diazoniumverbindungen mit Phenolalkoholen kann aber auch im Verhalten letzterer gegenüber wäßrigen Alkalien erblickt werden. Eingangs haben wir schon darauf hingewiesen, daß der 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzyl-alkohol (I) unter den genannten Bedingungen in das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan verwandelt wird. Das gleiche Verhalten gegenüber wäßrigen Alkalien zeigen p-Kresoldialkohol,¹¹ Eugenotinalkohol,¹² 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol,¹³ 2-Oxy-3,5,6-trimethyl-benzylalkohol,¹⁴ o-Kresoldialkohol¹⁵ u. a. m. Dagegen sind in dieser Hinsicht vollkommen stabil das Saligenin,¹⁶ der 2-Oxy-3,5-dichlor-¹⁷ bzw. 2-Oxy-3,5-dibrom-benzylalkohol.²

Die Bildung solcher Dioxydiphenylmethan-Derivate könnte auf Grund einer Gleichgewichtsreaktion, die zwischen Phenolalkohol einerseits, Phenol und Formaldehyd andererseits auftritt, angenommen werden, vorausgesetzt, daß sekundär das Phenol mit dem Phenolalkohol unter Wasser- Austritt reagiert. Im Laufe der Reaktion wird, was ganz sicher ist, Formaldehyd frei.

Daß im Prinzip eine solche Gleichgewichtseinstellung möglich wäre,

¹¹ A. v. Euler und H. Nyström, J. prakt. Chem., N. F. **159**, 121 (1941).

¹² A. Zinke und E. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 541 (1941).

¹³ K. v. Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 2524 (1907).

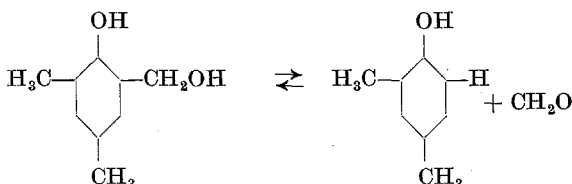
¹⁴ Th. Zinke und C. v. Hohorst, Liebigs Ann. Chem. **353**, 362 (1907).

¹⁵ A. Zinke, F. Hamus und E. Ziegler, J. prakt. Chem., N. F. **152**, 126 (1939).

¹⁶ E. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 841 (1941).

¹⁷ E. Ziegler und J. Simmler, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1871 (1941).

konnte *A. Kusin*¹⁸ am Kondensationsprodukt des Benzoin mit Formalddehyd beobachten.



Es liegt nahe zu vermuten, daß bei der von uns beobachteten Kupplungsreaktion, die ja im alkalischen Medium durchgeführt wird, das im Gleichgewicht befindliche Phenol durch die Diazoniumverbindung abgefangen und so der Azofarbstoff gebildet wird. Dafür würde sprechen, daß das Saligenin,¹⁶ der 2-Oxy-3,5-dichlor.¹⁷ bzw. 2-Oxy-3,5-dibrombenzylalkohol² diese Umwandlungsreaktion in die entsprechenden Dioxydiphenylmethane nicht erleiden und, wie Versuche gezeigt haben, auch diese Kupplung unter Eliminierung der Methylolgruppen unter analogen Bedingungen nicht eingehen.

Vorausgesetzt, daß sich dieses Gleichgewicht sehr rasch einstellt, bleibt doch zu bedenken, daß die Kupplungsreaktion mit einer Geschwindigkeit abläuft, die an eine Ionenreaktion erinnert. Ferner wurde angenommen, daß das im Gleichgewicht befindliche Phenol mit Phenolalkohol unter Wasserabspaltung zum Diphenylmethanprodukt zusammentritt. Folgende Versuche haben jedoch diese Annahme unwahrscheinlich gemacht.

Wir haben 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol (I) mit 5%iger Natriumcarbonatlösung bzw. 5%iger wäßriger Natronlauge sowohl für sich als auch in Gegenwart der äquimolekularen Mengen 2,4-Dimethylphenol 20 Minuten zum Sieden erhitzt und jeweils die Ausbeuten an 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan bestimmt. Diese betragen im ersten Falle etwa 60 bzw. 68%, in Gegenwart des Phenols stiegen die Ausbeuten an Diphenylmethan-Produkt unwesentlich, und zwar auf etwa 70%. Es hat also zwischen Phenol und Phenolalkohol keine Reaktion stattgefunden, denn sonst hätten sich die Ausbeuten verdoppeln müssen.

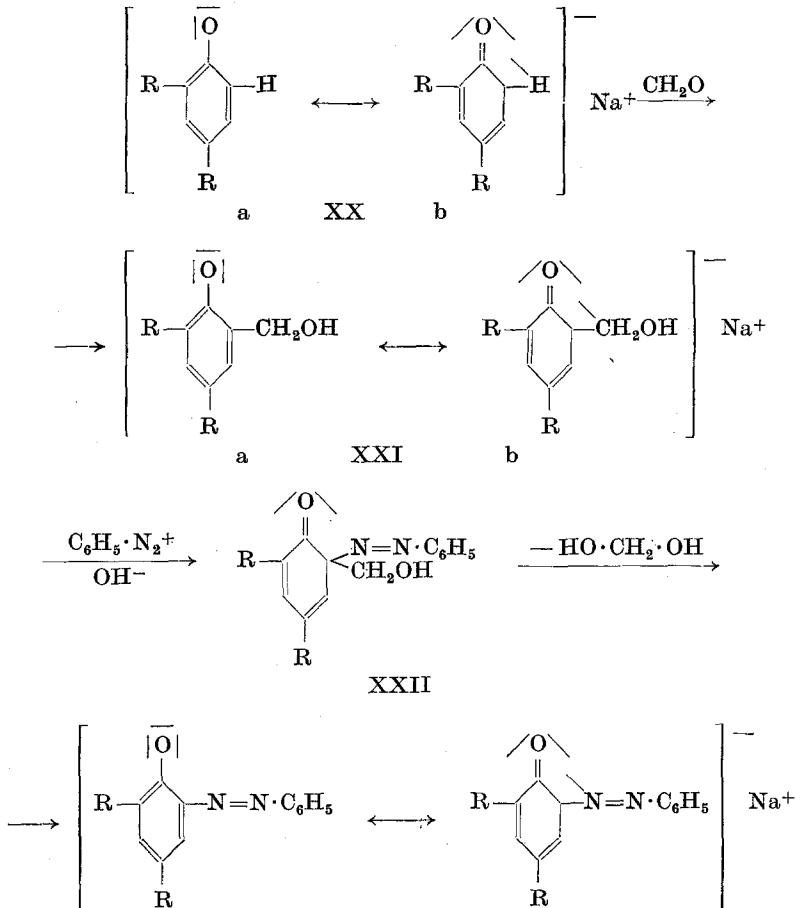
Schließlich zeigt ja das Saligenin,¹⁶ das noch zwei reaktionsfähige Kernwasserstoffatome im Molekül aufweist, dasselbe Verhalten. Auch dieses verändert sich beim Behandeln mit Lauge nicht.

Diese Beobachtung führt zum Schluß, daß sowohl die Umwandlung der Phenolalkohole im Beisein von Alkalien zu Diphenylmethanprodukten als auch ihr Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen auf andere Ursachen zurückzuführen sein muß. Festhalten wollen wir jedoch, daß

¹⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 619, 1494, 2169 (1935).

zwischen diesen beiden Reaktionen ein ursächlicher Zusammenhang besteht.

4. Dieser kann im elektromeren Verhalten der Phenolationen begründet sein. So wäre am Carbeniation (XXI b) eine Anlagerung des Diazokations an das einsame Elektronenpaar unter Bildung des Zwischenstoffes XXII denkbar, welcher Vorgang zwangsläufig die Abspaltung der Methylolgruppe in Form von Formaldehyd zur Folge hätte.



In diesem Sinne interpretiert *W. Hückel*¹⁹ z. B. die Salicylsäuresynthese nach *Kolbe* bzw. die *Reimer-Tiemannsche* Phenolaldehydsynthese.

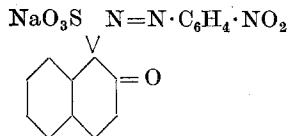
¹⁹ *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, S. 281 bzw. 368. Leipzig: Akadem. Verlags-Ges. Becker u. Erler. 1943.

Auch der Aufbau der Phenolalkohole aus Phenolen und Formaldehyd wäre unseres Erachtens analog zu deuten.

*H. von Euler*²⁰ und Mitarbeiter führen die abnorme Reaktionsfähigkeit der Oxybenzylhalogenide (Pseudophenolhalogenide) gleichfalls auf ihr elektromeres Verhalten zurück.

Eine Stütze für den eben besprochenen Reaktionsablauf sind die Beobachtungen *F. M. Rowes* und *A. Th. Peters*,²¹ die sie anlässlich ihrer Untersuchungen über den Kupplungsvorgang der β -Oxynaphtholsulfonsäure (—1) mit p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid angestellt haben. Im Gegensatz zu *H. Th. Bucherer*²² konnten diese Forscher zeigen, daß primär das 2-Oxo-1-p-nitrobenzolo-1,2-dihydronaphthalin-1-sulfonsaure-Natrium entsteht.

Auch *J. Pollak* und *E. Fülnegg*²³ sprechen sich für diese Anschauung aus. Unter diesen Gesichtspunkten könnte auch die schon besprochene Bildung von Dioxydiphenylmethan-Derivaten aus Phenolalkoholen vor sich gehen, und zwar ohne daß das entsprechende Phenol als Zwischenprodukt auftritt. Durch Anlagerung eines Moleküls Phenolalkohol an das Carbeniation (XXIb) würde über das Zwischenprodukt XXIII und anschließend durch Abspaltung von Formaldehyd die Diphenylmethan-Verbindung XXIV gebildet werden.



Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß sich die Phenolalkohole I und VII gegenüber Diazoniumverbindungen so verhalten, als ob die Methylolgruppen nicht vorhanden wären. Dies zeigt sich einerseits in der Geschwindigkeit, mit der diese Umsetzungen erfolgen, andererseits in der mengenmäßigen Ausbeute der gebildeten Azokörper. Ferner kommen wir zum Schluß, daß die an Phenolalkoholen beobachtete Kupplungsreaktion und auch deren Fähigkeit, sich in Gegenwart von Laugen in Diphenylmethanverbindungen umzulagern, auf die Bereitschaft der Formaldehydabspaltung zurückzuführen ist, die anscheinend durch den elektromeren Effekt ausgelöst wird. Es handelt sich demnach in beiden Fällen um eine Verdrängungsreaktion.

Experimenteller Teil.

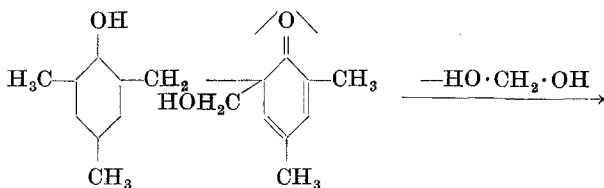
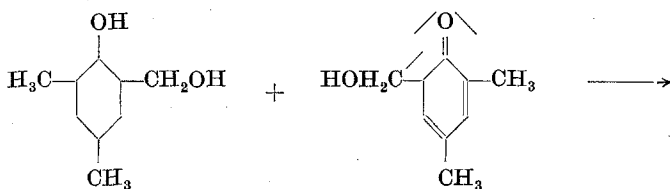
1. 2-Oxy-3,5-dimethyl-azobenzol⁵ (II). 1,52 g 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol (I) wurden in 50 ccm 10%iger wäßriger Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung mit Benzoldiazoniumsulfatlösung versetzt. Es

²⁰ *H. von Euler, E. Adler, H. Hasselquist* und *M. Lundin*, Ark. Kem. Mineral. Geol. 18, Ser. A, Nr. 7 (1944).

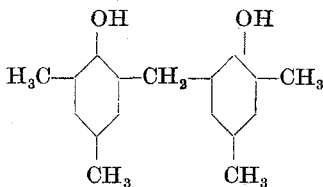
²¹ Chem. Zbl. 1931 II, 997.

²² Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 47 (1909).

²³ Mh. Chem. 50, 310 (1928).



XXIII

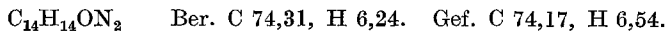


XXIV

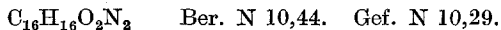
fiel sofort ein ziegelroter kristalliner Niederschlag aus. Aus dem Filtrat konnte noch eine geringe Menge des Reaktionsproduktes durch Ansäuern mit Salzsäure gewonnen werden. Die Gesamtausbeute betrug 1,6 g.

Das Rohprodukt wurde durch Kristallisation aus Pyridin-Wasser bzw. durch Sublimation im Vak. der Wasserstrahlpumpe gereinigt.

Die dunkelroten Nadeln vom Schmp. $89,5^\circ$ sind mit dem von *K. v. Auwers*⁵ durch Kupplung des 2,4-Dimethylphenol mit Benzoldiazoniumchlorid gewonnenen Azokörper identisch. Ein Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.



2. 2-Acetoxy-3,5-dimethyl-azobenzol⁵ (III). Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat entstand das gleichfalls schon von *K. v. Auwers* beschriebene Monoacetat III. Schmp. 69° .



3. 2-Oxy-3,5-dimethyl-4'-nitro-azobenzol⁶ (IV). 1,52 g m-Xylenol-alkohol I wurden unter analogen Bedingungen mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung gekuppelt. Die Reaktion trat augenblicklich unter Rotviolett-färbung ein. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure erfolgte Farbumschlag nach Orange und Abscheidung des Kupplungsproduktes

in Form von braunen Flocken. Rohausbeute 1,9 g. Die durch Kristallisation aus Eisessig erhaltenen braunen Nadeln schmolzen bei 192,5°.

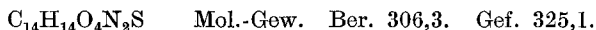
Durch Kupplung des 2,4-Dimethylphenols mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gelangte K. v. Auwers⁶ zum gleichen Oxyazokörper.



4. *2-Oxy-3,5-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure* (V). Eine Lösung von 1,52 g m-Xylenolalkohol (I) in 50 ccm 10%iger wäßriger Natronlauge reagierte mit der äquimolekularen Menge (1,84 g) Diazosulfanilsäure sofort. Beim Ansäuern der rubinroten Lösung mit Salzsäure schied sich das Kupplungsprodukt in Form feiner, gelber Nadeln ab.

Das Rohprodukt wurde mehrmals aus verd. Salzsäure, Trichloräthylen bzw. Chloroform umkristallisiert. Die Verbindung war jedoch nicht analysenrein zu erhalten, da sie beträchtliche Mengen Alkalisalze festhält. Beim Erhitzen der Substanz über 110° trat Zersetzung ein.

Die Molekülgröße wurde durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Wasser bestimmt.



5. *2-Methoxy-3,5-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(4')* (VI). 0,1 g 2-Oxy-3,5-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(4) wurde in wäßriger Natronlauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt. In kurzer Zeit schied sich das Rohprodukt in gelben Nadeln ab. Sie sind in wäßriger Natronlauge, Wasser, Chloroform, Dioxan und Aceton bedeutend schwerer löslich als das Ausgangsmaterial. Auch dieses Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden und zersetzte sich gleichfalls beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

6. *2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol* (VIII). 1,68 g p-Kresoldialkohol (VII), gelöst in 50 ccm 10%iger Natronlauge, wurden mit der berechneten Menge Benzoldiazoniumsulfatlösung umgesetzt. Aus der ziegelroten Lösung schied sich nach Ansäuern mit verd. Salzsäure ein rotbraunes, kristallines Produkt aus. Nebenbei bildete sich in geringen Mengen eine dunkelrote, harzartige Masse.

Durch Kristallisation der rotbraunen Fällung aus Alkohol-Wasser entstanden rote Nadeln vom Schmp. 117,5°. Die harzige Masse bestand etwa zur Hälfte aus der gleichen Verbindung. Sie löst sich sehr leicht in konz. Salzsäure bzw. Schwefelsäure mit rubinroter Färbung und scheidet sich nach Zugabe von Wasser wieder unverändert in feinen, gelben Nadeln ab.

Der Oxyazokörper ist leicht in Alkohol, Aceton, Pyridin, Benzol und Dioxan, weniger gut in Hexan und Wasser löslich, dagegen unlöslich in verd. Mineralsäuren. Bei einstündigem Erhitzen auf 120° bzw. Kochen mit 10%iger wäßriger Natronlauge erleidet die Verbindung keine Veränderung.

Analysenreine Präparate bekommt man auch durch Sublimation bei 100 bis 120° im Vak. der Wasserstrahlpumpe.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ Ber. C 69,40, H 5,83. Gef. C 69,24, H 6,15.

7. *Diacetat des 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzols* (IX). 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol (VIII) wurde mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser versetzt und stehen gelassen. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser erstarrte das anfänglich ölige Produkt.

Aus verd. Alkohol oder wenig Ligroin wurden gelbe Nadeln gewonnen. Schmp. 81°. Die üblichen Lösungsmittel zeigen dieser Substanz gegenüber gutes Lösungsvermögen.

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,59. Gef. N 8,49.

8. *3-Methyl-5-benzolazo-6-oxy-benzaldehyd* (XIV). Eine Lösung von 0,5 g 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol (VIII) und 1 g m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium in 10 ccm 10%iger wäßriger Natronlauge wurde 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Mit der Zeit fiel ein rotbraunes, kristallines Produkt aus, das dann abgesaugt, in viel Wasser gelöst und mit verd. Säure wiederum gefällt wurde. Aus Alkohol oder verd. Essigsäure wurden dunkelrotbraune Nadeln vom Schmp. 122° erhalten. Eine Reinigung des Rohproduktes konnte auch durch Sublimation im Vak. der Wasserstrahlpumpe zwischen 110 bis 120° erzielt werden.

Der Aldehyd ist in Benzol, Aceton und Chloroform leicht, in Alkohol und Natronlauge schwerer und in Wasser unlöslich.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 11,66. Gef. N 11,23.

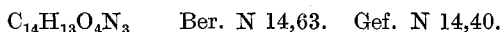
9. *Semicarbazon des 3-Methyl-5-benzolazo-6-oxy-benzaldehyds*. 0,12 g des Oxyaldehyds XIV wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, in der Hitze mit einer Lösung von 0,06 g Semicarbazid in wenig Wasser versetzt und 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das Semicarbazon in verwachsenen, dunkelbraunen Plättchen ab. Die aus verd. Eisessig umkristallisierte Substanz schmolz unter Zersetzung bei 212°.

$C_{15}H_{15}O_2N_5$ Ber. N 23,57. Gef. N 23,30.

10. *3-Methyl-5-benzolazo-6-oxy-benzylchlorid* (XV). Eine Lösung von 0,2 g 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol (VIII) in 5 ccm konz. Salzsäure wurde 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Verdünnen mit Alkohol schied sich das Oxybenzylchlorid XV in rotbraunen Flocken ab. Durch Lösen in wenig heißem Alkohol und Versetzen mit konz. Salzsäure konnte das Produkt in orangefarbenen Nadeln erhalten werden. Schmp. 115°. Sie sind leicht in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Dioxan und konz. Schwefelsäure löslich. Dagegen in wäßriger Natronlauge infolge Chinonmethidbildung unlöslich.

$C_{14}H_{13}ON_2Cl$ Ber. N 10,74, Cl 13,60. Gef. N 10,96, Cl 13,45.

11. *2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-4'-nitro-azobenzol* (X). Die Kupplung des p-Kresoldialkohols (VII) mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid verlief analog der mit Benzoldiazoniumchlorid. Die violette Lösung schied beim Ansäuern das Reaktionsprodukt in dunkelbraunen Kristallen ab, die durch Kristallisation aus Alkohol oder Aceton-Wasser weiter gereinigt wurden. Die rotbraunen Nadeln schmolzen bei 181°. Sie lösen sich leicht in Dioxan, Tetrachloräthan und konz. Schwefelsäure, dagegen mäßig in Chloroform, Eisessig und 10%iger wäßriger Natronlauge.



12. *Diacetat des 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-4'-nitro-azobenzols* (XI) Bei der üblichen Acetylierung entstand aus der Verbindung X ein kristal. lines Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 152,5° schmolz. Die orangeroten Nadeln sind in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Dioxan, Eisessig und konz. Schwefelsäure leicht löslich.



13. *2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4')* (XII). Bei der Umsetzung von 1,68 g p-Kresoldialkohol (VII) in 50 ccm 10%iger wäßriger Natronlauge mit 1,84 g Diazosulfanilsäure entstand augenblicklich eine rubinrote Lösung. Das beim Ansäuern sich abscheidende Reaktionsprodukt wurde aus verd. Salzsäure bzw. Wasser umkristallisiert. Die seidig glänzenden, orangegelben feinen Nadeln zersetzten sich beim Erhitzen bei etwa 200° ohne zu schmelzen.

Da diese Verbindung hartnäckig Alkalisalze festhält, waren die Ergebnisse der Elementaranalysen nicht verwertbar.

14. *2-Methoxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4')* (XIII). Bei der Methylierung der Verbindung XII entstand ein Produkt, das, aus Wasser umkristallisiert, gelbe Nadeln bildete. In 10%iger wäßriger Natronlauge löste sich diese Verbindung merklich schwerer als sein Ausgangsprodukt XII. Auch dieser Substanz hafteten hartnäckig Natriumsalze an, sie konnte nicht analysenrein erhalten werden.

15. *2-Oxy-3-chlormethyl-5-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4')* (XVI). *2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4')* (XII) wurde in konz. Salzsäure gelöst und 12 Stunden stehen gelassen. Nach Zugabe von etwas Alkohol schied sich ein rotbrauner, kristalliner Körper ab, der aus einem Gemisch Alkohol-konz. Salzsäure in dunkelrotbraunen Plättchen kristallisierte. Anscheinend wird ein Molekül Kristallalkohol gebunden.



16. *2-Benzolazo-4-methyl-6-p'-nitrobenzolato-phenol* (XVII). 2,42 g *2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol* (VIII) wurden in 70 ccm 10%iger wäßriger Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge

p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung versetzt. Es trat allmählich Kupplung unter Blauviolettfrärbung und Abscheidung eines blauschwarzen Niederschlages ein. Nach 4stündigem Stehen wurde dieser abgesaugt und mehrmals mit verd. wäβriger Natronlauge gewaschen. Durch Anröhren mit verd. Salzsäure wurde das Phenol in Freiheit gesetzt. Die durch Kristallisation aus Pyridin-Wasser, Dioxan-Wasser und Cyclohexan gewonnenen braungelben Nadeln schmolzen unter Zersetzung bei 167°.

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, Benzol und Dioxan, mäßig in Alkohol und Eisessig. Mit alkoholischer Lauge gibt sie eine tiefblaue Lösung.

$C_{19}H_{15}O_3N_5$ Ber. N 16,13. Gef. N 16,02.

17. a) *Nachweis des beim Kupplungsvorgang freier werdenden Formaldehyds.* Der Formaldehyd wurde nach Entfernung der Kupplungsprodukte in den Filtraten durch Versetzen mit einer 0,5%igen salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Dinitrophenylhydrazon gefällt. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 162°.

b) Analog wurde die Bildung des Formaldehyds bei der Umwandlung des m-Xylenolalkohols (I) durch Kochen mit 5%iger Natriumcarbonatlösung bzw. 5%iger wäβriger Natronlauge in 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan (XXIV) nachgewiesen.