Über die Reduktion von Oxyazoverbindungen;

von

Heinrich Goldschmidt und Moritz Eckardt.

(Mitgeteilt von H. Goldschmidt.)

Die Frage nach der Konstitution der Oxyazoverbindungen scheint nun durch die Arbeiten von H. Goldschmidt und O. Löw-Beer¹⁾, sowie von K. Auwers und M. Eckardt²⁾ definitiv dahin entschieden zu sein, daß sämtliche Oxyazokörper, welcher Reihe sie auch angehören mögen, als hydroxylierte Azoverbindungen anzusehen sind. Wenn wir es von neuem unternommen haben, über Repräsentanten dieser Körperklasse Versuche anzustellen, so waren es namentlich die quantitativen Verhältnisse, in denen bei der Reduktion der acylierten o-Oxyazokörper die verschiedenen Spaltprodukte auftreten, welche uns interessierten.

Wie ich vor 18 Jahren gezeigt habe³⁾, entstehen bei der Reduktion von acylierten p-Oxyazokörpern, z. B. von Acetyloxyazobenzol, mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung die entsprechenden Hydrazoverbindungen. Die Reduktion acylierter Oxyazokörper liefert unter denselben Bedingungen mitunter gleichfalls Hydrazoderivate, die in ihren Eigenschaften mit denen der Parareihe große Ähnlichkeit zeigen, mitunter aber geht die Reduktion weiter, und als Hauptprodukte werden Amidophenole und Anilide gewonnen. In manchen Fällen entsteht auch erst ein Hydrazokörper, der bei weiterer Einwirkung der reduzierenden Agentien die oben genannte Spaltung erleidet. Solche Fälle sind schon von Goldschmidt und Pollak⁴⁾ beobachtet worden. Meldola hat dann später

¹⁾ Ber. **38**, 1098 (1905).

²⁾ Ann. Chem. **359**, 336 (1908).

³⁾ Goldschmidt u. Brubacher, Ber. **24**, 2300 (1891).

⁴⁾ Meldola, Hawkins u. Burl, Journ. chem. Soc. **63**, 923 (1893); Meldola u. Hanes, daselbst **65**, 834 (1894).

gefunden, daß bei der Spaltung der acylierten Oxyazokörper neben Amidophenol und Anilid auch N-acylierte Amidophenole und Anilin entstehen. Wenn wir etwa als Beispiel das Benzoat des Benzolazo-p-Kresols wählen, so gehen die verschiedenen Reaktionen (in den Gleichungen ist die Hydroxylformel der Oxyazokörper zugrunde gelegt) folgendermaßen vor sich:

Endlich ist aber noch unter dem Einfluß des Reduktionsprozesses eine vierte Möglichkeit gegeben, die durch die Gleichung

ausgedrückt ist. Meldola¹⁾ hat schon vor langer Zeit nachgewiesen, daß bei Anwendung starker Reduktionsmittel der Zerfall vollständig in dieser Richtung verlaufen kann, und weiter unten werden Belege erbracht, die das Eintreten dieses Reaktionsverlaufes auch bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure wahrscheinlich machen. Wenn daher Auwers²⁾ die Ansicht ausspricht, daß der Nachweis von Anilin unter den Reduktionsprodukten genügt, um eine Spaltung nach Gleichung III (Bildung eines N-Acylamidophenols) annehmen zu dürfen, so kann ich dem nicht beipflichten.

¹⁾ Meldola u. Morgan, Journ. chem. Soc. 55, 603 (1889).

²⁾ Auwers u. Eisenlohr, Ber. 41, 417.

Für mich war es von Interesse, das Verhältnis festzustellen, in welchem die Reaktionen II und III nebeneinander verlaufen, wenn man die Reduktion unter den von mir und Brubacher (a. a. O.) angewandten Bedingungen ausführt.

I. Benzoylbenzolazo- β -naphtol,

Diese bei 125° schmelzende Verbindung läßt sich durch anhaltendes Erwärmen des Benzolazo- β -naphtols (Schmelzp. 134°) mit überschüssigem Benzoylchlorid auf ca. 200° im Ölbad erhalten. Bequemer ist es aber, den Azokörper und Benzoylchlorid in Pyridinlösung unter starker Abkühlung aufeinander einwirken zu lassen. Beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol scheiden sich hell orangegelbe Nadeln in radialstrahligen Büscheln aus. Die Länge der Nadeln erreichte bis zu einem halben Zentimeter. Diese Modifikation ist indessen bei gewöhnlicher Temperatur instabil. Nach kürzerer oder längerer Zeit beginnen sich kleine rubinrote Körnchen anzusetzen, die Menge der gelben Nadeln vermindert sich schnell, und schließlich verschwinden sie gänzlich, während am Boden des Gefäßes große rubinrote Kristalle, die stabile Modifikation, ausgeschieden sind.

Stud. Victor Moritz Goldschmidt untersuchte die kristallographischen Verhältnisse. Er teilt darüber folgendes mit:

„Wird die gelbe oder die rote Modifikation geschmolzen, so erhält man beim Abkühlen eine dunkelrote, durchsichtige Masse. Es ist dies die unterkühlte, fast feste Schmelze; dieselbe erwies sich als völlig isotrop. Wird sie mit einem Tropfen Methylalkohol in Berührung gebracht, so wird die ganze Masse fast augenblicklich in die gelbe Modifikation umgewandelt.¹⁾ Von wenigen Kristallisationszentren ausgehend, bildeten sich durch die ganze Masse radialstrahlige Büschel. Die einzelnen Nadeln waren nicht näher kristallographisch

¹⁾ Die Umwandlung der unterkühlten Schmelze in die gelbe und später in die rote Modifikation geht auch ohne Lösungsmittel vor sich, nimmt dann aber viel längere Zeit in Anspruch.

untersuchbar; im Polarisationsmikroskop zeigten sie, soweit ihre Beschaffenheit eine Untersuchung zuließ, gerade Auslöschung. Die beim Umkristallisieren aus heißen Lösungsmitteln zuerst entstehenden gelben Nadeln stimmten völlig mit den eben beschriebenen überein.

Die stabile dunkelrote Modifikation, welche sich nach dem Auftreten der gelben Nadeln auf Kosten derselben bildete, tritt sehr oft auch direkt bei der Kristallisation bei gewöhnlicher Temperatur auf. Sie ließ sich bequem kristallographisch untersuchen. Die untersuchten Kristalle waren aus Methylalkohollösung erhalten. Kristallsystem monoklin-prismatisch.

$$a:b:c = 1,2052:1:2,1362.$$

$$\beta = 116^{\circ} 45\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $r' = \{10\bar{2}\}$, $q = \{011\}$, $w = \{11\bar{1}\}$, $t = \{11\bar{2}\}$, $\chi = \{11\bar{3}\}$.

Figur 1.

Die Kristalle waren meist nach $c\{001\}$ tafelförmig (s. Figur 1), seltener waren $a\{100\}$ und $c\{001\}$ gleich stark entwickelt und die Kristalle gleichzeitig nach der b -Achse gestreckt. Die Flächen waren glänzend, wenn auch meist etwas gekrümmt. Die Fläche $\{11\bar{2}\}$ erlaubte wegen ihrer Kleinheit nur approximative Messungen. Folgende sind die beobachteten und berechneten Winkel. (n gleich Anzahl Kanten).

	Berechnet	Beobachtet	n	Grenzen
$(001):(\bar{1}11)$	—	$85^{\circ} 20\frac{1}{2}'^*$	16	$84^{\circ} 58' - 85^{\circ} 40'$
$(001):(100)$	—	$63^{\circ} 14\frac{1}{2}'^*$	11	$62^{\circ} 59' - 63^{\circ} 33'$
$(001):(011)$	—	$62^{\circ} 20'^*$	11	$62^{\circ} 9' - 62^{\circ} 44'$
$(100):(011)$	$77^{\circ} 56'$	$77^{\circ} 58'$	4	$77^{\circ} 56' - 78^{\circ} 3\frac{1}{2}'$
$(\bar{1}11):(011)$	$44^{\circ} 11\frac{1}{2}'$	$44^{\circ} 6'$	4	$43^{\circ} 59' - 44^{\circ} 12'$
$(\bar{1}11):(\bar{1}10)$	$57^{\circ} 52\frac{1}{2}'$	$57^{\circ} 59\frac{1}{2}'$	3	$57^{\circ} 55\frac{1}{2}' - 58^{\circ} 4'$
$(011):(\bar{1}1\bar{1})$	$50^{\circ} 5'$	$49^{\circ} 58\frac{1}{2}'$	2	$49^{\circ} 50\frac{1}{2}' - 50^{\circ} 6\frac{1}{2}'$
$(011):(\bar{1}13)$	$35^{\circ} 7\frac{1}{2}'$	$35^{\circ} 5\frac{1}{2}'$	2	$35^{\circ} 1' - 35^{\circ} 10'$
$(001):(\bar{1}13)$	$48^{\circ} 23'$	$48^{\circ} 20\frac{1}{2}'$	4	$48^{\circ} 11\frac{1}{2}' - 48^{\circ} 32'$
$(001):(\bar{1}12)$	$64^{\circ} 7\frac{1}{2}'$	ca. 64°	3	$63\frac{1}{2}' - 64^{\circ}$
$(100):(10\bar{2})$	$68^{\circ} 58\frac{1}{2}'$	$63^{\circ} 53'$	2	$63^{\circ} 50\frac{1}{2}' - 63^{\circ} 55\frac{1}{2}'$

Mit einem Gemenge von Methylalkohol und Äther erhält man leicht Ätzfiguren. Die Ätzfiguren auf c (001) (s. Figur 1 a) entsprechen der prismatischen Klasse des monoklinen Systems. Es sind langgestreckte Dreiecke, symmetrisch nach $\{010\}$, welche ihre Spitze nach der Kante mit $\{100\}$ wenden. Auf (001) und (00 $\bar{1}$) wurden dieselben Ätzfiguren erhalten.

Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene; durch c {001} ist eine Achse sichtbar. Charakter der Doppelbrechung positiv.

Figur 1 a.

Die Reduktion des o-Benzylbenzolazo- β -naphthols wurde in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub (zu allen Versuchen wurde ein und dasselbe Präparat verwendet) und Essigsäure ausgeführt. Da nach Goldschmidt und Brubacher (a. a. O.) ein Hydrazoderivat dabei nicht entsteht, so wurde das Reaktionsgemisch, das in wenigen Augenblicken entfärbt war, in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, der Niederschlag, der aus Benzanilid (Gleichung II) und N-Benzoyl- α -amido- β -naphthol (Gleichung III) bestand, abfiltriert, darauf mit 5proz. Natronlauge verrieben, wieder filtriert und das zurückbleibende Benzanilid nach dem Auswaschen getrocknet und gewogen. Es wurde durch den Schmelzpunkt identifiziert, der erst mit dem Präparat selbst dann mit einer Mischung desselben mit reinem Benzanilid genommen wurde. Aus dem alkalischen Filtrat wurde das Benzoylamidonaphthol durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, filtriert, getrocknet und gewogen. Auwers und Eisenlohr (a. a. O.) vermuteten, daß dieser Körper noch nicht dargestellt sei und haben ihn durch partielle Verseifung des Dibenzoyl- α -amido- β -naphthols bereitet. Indessen kann diese Verbindung auf eine Existenz von über ein Vierteljahrhundert zurücksehen, indem sie 1883 von W. Böttcher¹⁾ dargestellt und in einer von Auwers mehrfach zitierten Abhandlung beschrieben ist.²⁾ Auwers und Eisenlohr geben den Schmelzpunkt zu 232°—233° an, Böttcher hingegen zu 245°, wir

¹⁾ Ber. 16, 1935.

²⁾ Wir konnten die Verbindung in Richters Tabellen nicht finden. Im Beilstein ist sie mit unrichtiger Konstitutionsformel Bd. II, S. 1149 beschrieben, außerdem ist sie S. 1180 bei der Darstellung des Benzenylamidonaphthols erwähnt.

haben für ein mehrfach umkristallisiertes Präparat 245°—246° gefunden.

Eine nähere Bestimmung der Eigenschaften des Körpers schien wünschenswert, und ich habe daher Stud. Victor Moritz Goldschmidt gebeten, auch diese Substanz kristallographisch zu untersuchen. Er machte darüber folgende Mitteilung:

Kristallsystem: rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0,813 : 1 : 0,723.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, $p = \{110\}$, $o = \{111\}$, $e = \{122\}$.

Figur 2.

Die Kristalle waren teils nach der c-Achse verlängert und gleichzeitig nach $a \{100\}$ linealartig flachgedrückt (siehe Fig. 2), teils kurzprismatisch. Sie erreichten nur eine sehr geringe Größe, selten 1 mm in der Länge. In der vertikalen Prismenzone waren die Kristalle gestreift; dies, sowie die äußerst geringe Größe der Endflächen, machte es unmöglich, genauere Messungen zu erhalten. Die Schwankungen in den Winkelwerten zeigten keine Regelmäßigkeiten, die auf eine geringere Symmetrie, als die rhombische schließen lassen.

Folgende sind die beobachteten und berechneten Winkel.

	Berechnet	Beobachtet	n	Grenzen
(100) : (110)	—	39° 6' *	15	38° 42' — 39° 28'
(111) : ($\bar{1}\bar{1}1$)	—	71° 34' *	8	71° 12' — 71° 46'
(110) : ($\bar{1}10$)	101° 48'	101° 48'	9	101° 38' — 102° 6'
(100) : (111)	54° 13'	54° 2'	9	53° 11' — 54° 42'
(100) : (122)	70° 11'	69° 40'	10	68° 55' — 70° 36'
(111) : (122)	15° 58'	15° 32'	15	15° 12' — 16° 0'
(122) : ($\bar{1}22$)	39° 38'	40° 30'	10	40° 9' — 40° 52'
(110) : (111)	41° 7'	ca. 41°	1	—
(122) : ($\bar{1}22$)	66° 58'	ca. 67½°	2	ca. 67½° — 67¾°

Die Flächenverteilung entspricht der Symmetrie der bipyramidalen Klasse des rhombischen Systems. Deutliche Ätzfiguren sind schwer zu erhalten. Mit Wasser oder durch kurzes Behandeln mit Alkohol erhält man auf beiden Flächen von $a \{100\}$ Ätzfiguren, deren Umriß der Umgrenzung der Fläche parallel geht (s. Fig. 2).

Die Kristalle waren teils farblos, teils (in manchen Kristallisationen) gelblich, bis hellrot gefärbt. Auf $a \{100\}$ wurde gerade Auslöschung beobachtet. Ebene der optischen Achsen ist $\{010\}$, die positive Mittellinie ist senkrecht auf $\{100\}$.

Die Reduktionsversuche lieferten folgende Ergebnisse:

I. 3 g Azokörper in 200 ccm Alkohol, 10 g Zinkstaub, 2,5 ccm Eisessig. Siedehitze. Schnelle Entfärbung. Eingießen in $1\frac{1}{2}$ l Wasser und etwas Salzsäure. 1,58 g Benzanilid = 94 %, 0,03 gr Benzoylamidonaphtol = 1,34 %.

II. 2 g Azokörper in 125 ccm Alkohol, 6 g Zinkstaub, 1 ccm Eisessig. Siedehitze. Eingießen in 750 ccm Wasser und Salzsäure. 0,98 g Benzanilid = 87,5 %, 0,09 g Benzoylamidonaphtol = 6 %. Im Filtrat wurde Anilin und etwas Bezoë.säure nachgewiesen.

III. 3 g Azokörper in 200 ccm Alkohol, 20 g Zinkstaub, 3 ccm Eisessig. Siedehitze. Schnelle Entfärbung. Eingießen in 750 ccm Wasser und Salzsäure. 1,37 g Benzanilid = 81,6 %, 0,05 g Benzoylamidonaphtol = 2,23 %.

IV. 3 g Azokörper in 200 ccm Alkohol, 20 g Zinkstaub, 3 ccm Eisessig, 10 g kryst. Natriumacetat. Siedehitze. Schnelle Entfärbung. Eingießen in 750 ccm Wasser und Salzsäure. 1,37 g Benzanilid = 81,6 %, 0,06 g Benzoylamidonaphtol = 2,7 %.

V. 2 g Azokörper in 125 ccm Alkohol. Abkühlung auf Zimmertemperatur. Zusatz von 7 g Zinkstaub und 3 ccm Eisessig. Wurde $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt, dann in 2 l Wasser eingegossen. 0,95 g Benzanilid = 85 %, 0,01 g Benzoylamidonaphtol = 0,7 %.

VI. 1,5 g Azokörper wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 10 g granuliertem Zink und 2,5 ccm Eisessig reduziert. Nach halbstündigem Kochen Entfärbung. Wurde im ganzen 3 Stunden lang gekocht, dann mit Wasser gefällt. Es wurden 0,62 g eines rotbraunen, in Alkali unlöslichen Niederschlags erhalten, der für sich bei 156° , mit der gleichen Menge reinen Benzanilids vermischt bei 159° schmolz. Also unreines Benzanilid, entsprechend 73,9 % der theoretischen Ausbeute. Aus dem alkalilöslichen Teil des Niederschlags fielen 0,18 g Benzoylamidonaphtols aus = 13 %.

VII. 3 g Azokörper, in 200 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 20 g Zinkstaub und 5 ccm konz. Salzsäure heiß reduziert. Der alkalionlösliche Teil des Niederschlags, der beim Eingießen in Wasser ausfiel, wog nur 0,27 g, war klebrig und nicht einheitlich. Benzanilid konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Aus dem alkalilöslichen Teil des Niederschlags

fällte Kohlensäure 0,005 g eines Körpers, der ohne weitere Reinigung bei 238° schmolz, also das Benzoylamidonaphtol war.

Die Versuche mit Zinkstaub und Essigsäure ergeben alle, daß die Hauptreaktion nach Gleichung III verläuft, indem stets über 80 % der theoretischen Menge von Benzanilid entsteht. Die eine Ausbeutebestimmung, die in der Arbeit von Goldschmidt und Brubacher ausgeführt wurde, und die nur 60 % ergab, muß demnach unter besonders ungünstigen Verhältnissen ausgeführt worden sein, oder es mußte ein Wägefehler vorliegen.

Nach den Versuchsergebnissen sieht es beinahe aus, wie wenn beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur die normale Spaltung des Azokörpers, die das Benzoyl- α -amido- β -naphtol liefert, noch mehr zurückgedrängt wird, als in der Siedehitze, doch möchte ich dies nicht als feststehend ansehen, da die quantitativen Bestimmungen schon der Wasserlöslichkeit der Körper wegen nicht scharf genug sind. Der Zusatz eines gleichjonigen Elektrolyten (Versuch IV) übt keinen merklichen Einfluß aus. Eine Verlangsamung der Reduktion durch Ersatz des Zinkstaubs mit granuliertem Zink (Versuch VI) bewirkt eine Verminderung der Benzanilidausbeute, erhöht dagegen die Menge des Benzoylamidonaphtols. Ersatz der Essigsäure durch Salzsäure (Versuch VII) bewirkt einen ganz anderen Reaktionsverlauf, bei welchem Benzanilid, das Produkt der abnormen Einwirkung nicht in merklichen Mengen gebildet wird. Eine nähere Untersuchung der dabei entstehenden Reduktionsprodukte wurde nicht ausgeführt.

2. o-Benzoylbenzolazo- α -naphtol,

Das Benzolazo- α -naphtol wurde nach Zincke und Binde-
wald¹⁾ aus β -Naphtochinon und salzsaurem Phenylhydrazin in Eisessiglösung bereitet. Die Benzoylierung wurde entweder nach Goldschmidt und Löw-Beer durch Kochen mit über-säthüssigem Benzoylchlorid oder nach Auwers und Eckardt

¹⁾ Ber. 17, 3026 (1884).

durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Lösung des Azokörpers in Pyridin bereitet. Schmelzp. 191° . Die Reduktionsversuche wurden sämtliche in Alkohollösung vorgenommen. 1 g des Benzoylkörpers brauchte ca. 250 ccm Alkohol zur Lösung. Um Auflösung zu erhalten, mußte längere Zeit gekocht werden.

I. 1 g Azokörper in 250 Teilen gewöhnlichem Alkohol gelöst. Die Lösung wurde auf 40° abgekühlt. 3 g Zinkstaub und 1 ccm Eisessig entfärbten sofort. Beim Eingießen der filtrierten Lösung in 2 l Wasser trat eine Ausscheidung auf, während sich die Lösung grünlich färbte (β -Amido- α -naphtol). Der schwach rotgelb gefärbte Niederschlag wog 0,9 g und schmolz bei 160° — 161° , gemischt mit Benzanilid bei 150° . Er bestand also hauptsächlich aus der Hydrazoverbindung. Durch Umkristallisieren aus Benzol wurden weiße Kristalle vom Schmelzp. 170° erhalten, was auf die Hydrazoverbindung stimmt.

II. Derselbe Versuch wurde bei Siedehitze ausgeführt. Zeit der Einwirkung ca. $\frac{1}{2}$ Minute. Der Niederschlag wog 0,69 g, schmolz unscharf bei 142° — 147° , nach dem Umkristallisieren bei 169° — 170° . Gemischt mit reinem Hydrazokörper schmolz der umkristallisierte Körper unverändert. In der wäßrigen Flüssigkeit konnte Amidonaphtol und Anilin nachgewiesen werden.

III. 2 g Azokörper in 500 ccm Alkohol wurden mit 6 g Zinkstaub und 2 ccm Eisessig 1 Stunde lang gekocht, worauf unter weiterem Kochen zweimal noch je 1 g Zinkstaub und 1 g Eisessig zugesetzt wurden. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wurde die Lösung, in der die Hydrazoverbindung nicht mehr nachweisbar war, in 2 Liter mit etwas Salzsäure versetztes Wasser gegossen. Der rotbraune Niederschlag wog nach dem Behandeln mit 5proz. Natronlauge und Trocknen 0,6 g, schmolz für sich bei 156° , nach dem Vermischen mit Benzanilid bei 158° . Er bestand also der Hauptmasse nach aus Benzanilid, entsprechend 52,7 % der Theorie. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällte Kohlensäure 0,09 g einer grünweißen, kristallinischen Substanz vom Schmelzp. 175° — 182° . Der Schmelzpunkt der aus Benzol umkristallisierten Substanz (farblose, glasglänzende

Prismen) lag bei 190° . Nach Auwers und Eckardt (a. a. O.) schmilzt das N-Benzoyl- β -amido- α -naphtol bei 191° , so daß das Vorliegen dieser Verbindung sichergestellt ist und zwar sind 6% der theoretischen Menge gebildet. In dem Filtrat von dem aus Benzanilid und der obengenannten Benzoylverbindung bestehenden Niederschlags ließ sich neben β -Amido- α -naphtol auch Benzoesäure in nicht unerheblichen Mengen nachweisen.

IV. 1,33 g Azokörper in 350 ccm Alkohol wurden mit 6 g Zinkstaub und 2 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, dann wurden 2 g Zinkstaub und 2 ccm Eisessig zugesetzt, worauf noch 1 Stunde lang gekocht wurde. Beim Eingießen in 2 l Wasser und Salzsäure entstand ein reinweißer Niederschlag, der abfiltriert und mit 5proz. Natronlauge verrieben wurde, wobei er sich grünlich färbte. Das in Natron Unlösliche wog 0,57 g und schmolz bei 156° , vermischt mit Benzanilid bei $158,5^{\circ}$. Es war also der Hauptmasse nach Benzanilid, entsprechend 76,4% der theoretischen Ausbeute. Die alkalische Lösung schied beim Einleiten von Kohlensäure 0,09 g eines grünweißen, krystallinischen Körpers vom Schmelzp. 183° (vorheriges Erweichen) aus, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 190° schmolz, welcher Schmelzpunkt durch Vermischen mit N-Benzoyl- β -amido- α -naphtol nicht geändert wurde, so daß also das Vorliegen dieser Verbindung (Ausbeute 9%) bewiesen ist. In dem Filtrat von der festen Ausscheidung konnte β -Amido- α -naphtol, Anilin und Benzoesäure nachgewiesen werden.

V. Die bei 170° — 171° schmelzende Hydrazoverbindung

wurde rein dargestellt und der Reduktion unterworfen. 0,7 g der Verbindung wurden in Alkohol gelöst mit 3 g Zinkstaub und 7 ccm Eisessig eine Viertelstunde lang gekocht, nach welcher Zeit noch unveränderte Substanz nachgewiesen wurde. Darauf wurde weiter mit Zinkstaub und 1 ccm Eisessig gekocht, bis kein Hydrazokörper mehr vorhanden war. Beim Einfiltrieren in reines Wasser schied sich ein fein kristallinischer weißer, bald grünlichweiß werdender Niederschlag aus, der nach

dem Abfiltrieren mit Natron verrieben wurde. So wurden 0,32 g eines grünlichen Körpers erhalten, der beim Behandeln mit Methylalkohol bis auf 0,02 g eines dunkelgrünen Körpers in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols hinterblieben farblose Nadeln vom Schmelzp. 160° , also Benz-anilid, entsprechend 79 % der theoretischen Menge. Die alkalische Flüssigkeit gab mit Kohlensäure 0,06 g eines bei 184° schmelzenden Körpers, also Benzoylamidonaphtol, entsprechend 11,7 %.

Diese Versuche zeigen, daß das o-Benzoylbenzolazo- α -naphtol sich dem Isomeren sehr ähnlich verhält. Wenn auch bei dem α -Naphtolderivat die Hydrazoverbindung isolierbar ist, was bei dem β -Naphtolderivat nicht eintritt, so ist doch der endgültige Reaktionsverlauf, wenn man unter den von uns gewählten Bedingungen arbeitet, derselbe. Es entsteht Benzanilid als Hauptprodukt, das entsprechende N-Benzoylamidonaphtol als Nebenprodukt. Außerdem zerfällt ein Teil der benzoylierten Azoverbindung vollständig in Benzoessäure, Anilin und Amidonaphtol. Das Verhältnis Benzanilid: Benzoylamidonaphtol ist bei dem α -Naphtolderivat im Vergleich mit den Resultaten der β -Reihe etwas zu ungunsten des Benzanilids verschoben. Es scheint mir aber in dieser kleinen Verschiedenheit kein Grund vorzuliegen, mit Willstätter¹⁾ einen konstitutionellen Unterschied zwischen diesen Isomeren anzunehmen.

3. o-Benzoylbenzolazo-p-kresol,

Die Reduktion dieses Körpers in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte ergab Goldschmidt und Brubacher nur die Hydrazoverbindung. Auwers und Eckardt (a. a. O. S. 357) haben beobachtet, daß beim Verarbeiten größerer Mengen auch Benzanilid auftritt. Bei der Reduktion des Hydrazokörpers in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub erhielten sie N-Benzoylamido-p-kresol,

¹⁾ Willstätter u. Parnas, Ber. 40, 3971 (1907).

in größerer, Benzanilid in geringerer Ausbeute.

Wir haben die Reduktion auf folgende Arten ausgeführt.

I. 3 g des benzoylierten Azokörpers wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit 6 g Zinkstaub gekocht, nach halbstündigem Kochen färbte sich eine Probe mit konz. Schwefelsäure gelb, die Spaltung war also noch nicht vollendet. Nach dreistündigem Kochen trat diese Färbung nicht mehr ein. Die Reaktionsmischung wurde in salzsäurehaltiges Wasser filtriert. Es schied sich ein klebriger Niederschlag aus, der selbst nach dreitägigem Stehen nicht fest wurde. Beim Verreiben mit fünfproz. Natronlauge ging ein Teil in Lösung. Kohlensäure fällte daraus 0,99 g eines bei 187°—188° schmelzenden Körpers. Das N-Benzoylamido-p-kresol schmilzt bei 189°—190°. Es waren somit von diesem Körper 45,9 % der theoretischen Menge entstanden. Dies stimmt mit der Ausbeute überein, die Auwers und Eckardt bei der analogen Reduktion des Hydrazokörpers erhielten. Der alkalionlösliche Rückstand wog nach dem Trocknen 0,8 g. Er enthielt reichlich Benzanilid.

II. 3 g Benzoylbenzolazo-p-kresol wurden in 100 ccm warmem Alkohol gelöst und mit 8 g Zinkstaub und 2 ccm Eisessig gekocht. Nach einer halben Stunde war noch Hydrazo-Verbindung mit konz. Schwefelsäure nachweisbar, nach drei Stunden nicht mehr. Das Filtrat vom Zinkstaub war farblos, färbte sich aber an der Luft grünlich (Amido-p-kresol). Der Niederschlag, der in salzsäurehaltigem Wasser entstand, war rein weiß. Nach der Behandlung mit Natronlauge erwies er sich als reines Benzanilid im Gewicht von 1,65 g, entsprechend 88,2 % der Theorie. Aus der alkalischen Lösung fielen mit Kohlensäure 0,08 g eines schwach rosagefärbten kristallinischen Pulvers vom Schmelzp. 189° aus, also N-Benzoyl-β-amido-α-naphtol, entsprechend 3,7 % der theoretischen Ausbeute.

Wie man sieht, verhält sich das Benzoat des Benzolazo-p-kreols bei der Reduktion in alkoholischer Lösung ganz ähnlich, wie die übrigen Benzoate der Orthoreihe, wenn nur die Einwirkung genügend lange fortgesetzt wird. Gleichzeitig

bieten die hier mitgeteilten zwei Versuche ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, wie verschieden die Reduktionen verlaufen, je nachdem, ob man Eisessig oder Alkohol als Lösungsmittel anwendet. Im ersteren Falle entsteht reichlich N-Benzoyl-amidokresol, die Reduktion des primär entstehenden Hydrazokörpers verläuft also zu einem größeren Teil normal (Gleichung III), bei Anwendung von Alkohol hingegen entsteht dieser Körper in ganz untergeordneter Menge, und die Spaltung geht fast völlig nach Gleichung II vor sich. Es ist also durchaus nicht statthaft, aus den nach der einen Methode erhaltenen Ausbeuten Schlüsse auf den Reaktionsverlauf bei Anwendung eines anderen Lösungsmittels zu ziehen.

Ein gutes Beispiel hierfür bietet die Reduktion des o-Nitrophenylbenzoats mit Zinkstaub. Auwers¹⁾ hat o-Nitrop-kresylbenzoat in kalter Eisessiglösung mit Zinkstaub reduziert und hierbei N-Benzoyl-o-amido-p-kresol erhalten. Er glaubt, in der Arbeit von mir und Brubacher sei ein Irrtum unterlaufen, weil wir bei der Reduktion des o-Nitrophenylbenzoats die wir in alkoholischer Lösung ausgeführt haben, nicht Benzoyl-o-amidophenol gefunden haben. Ich habe diese Reduktion neuerdings wiederholt und kann bestätigen, daß, wenn die Versuchstemperatur niedrig gehalten wird, dieser Körper tatsächlich nicht in nachweisbaren Mengen entsteht. Was bei der früheren Untersuchung übersehen wurde, ist, daß neben o-Amidophenol und Benzoessäure ein Körper entsteht, der sich beim Eingießen der vom Zinkstaub abfiltrierten Lösung in salzsäurehaltiges Wasser nicht ausscheidet und der der Lösung mit Äther entzogen werden muß. Dieser Körper vom Schmelzpunkt 114°, dem die Formel $C_{13}H_{11}NO_3$ zukommt und der aller Wahrscheinlichkeit nach ein Hydroxylaminderivat ist²⁾, wird zurzeit von Herrn John Oxaal weiter untersucht. Wird die Reduktion des o-Nitrophenylbenzoats in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure in der Wärme ausgeführt, so entsteht allerdings Benzoyl-o-amidophenol,

¹⁾ Ann. Chem. 260, 13.

²⁾ Wahrscheinlich

zu ungefähr 50 % der theoretischen Menge neben o-Amidophenol und Benzoesäure.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß bei der Reduktion von benzoylierten o-Oxyazokörpern mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung als Hauptreaktion die durch Gleichung II ausgedrückte Spaltung in Benzanilid und Amidophenol verläuft, gleichgültig ob der intermediär entstehende Hydrazokörper faßbar ist oder nicht. Die der Gleichung III entsprechende Spaltung in N-Benzoylamidophenol und Anilin, resp. ein Substitutionsprodukt derselben tritt gegenüber der zuerst genannten Reaktion zurück. Sie wird aber bedeutend in den Vordergrund gerückt, wenn Eisessig als Lösungsmittel angewandt wird. Die durch Gleichung IV ausgedrückte Reaktion, Reduktion in Base und Amidophenol unter gleichzeitiger Abspaltung von Benzoesäure scheint eine ganz allgemeine zu sein. Sie tritt nicht nur bei der Reduktion von benzoylierten o-Oxyazokörpern auf, sondern auch bei der Reduktion des o-Nitrophenylbenzoats. Diese Art der Reduktion ist übrigens nicht nur für o-Verbindungen charakteristisch, sondern läßt sich auch in der p-Reihe nachweisen. So gibt z. B. Benzoylhydrazophenol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_7\text{H}_5\text{O}$, bei anhaltender Reduktion der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure neben Anilin und anderen Reduktionsprodukten, die noch nicht vollständig untersucht wurden, erhebliche Mengen von Benzoesäure. Diese muß unter der Reduktion entstanden sein, denn das ursprüngliche Benzoat gibt selbst bei stundenlangem Kochen mit 96-proz. Alkohol und Essigsäure keine nachweisbaren Mengen von Benzoesäure ab. Diese eigentümliche Beschleunigung des Verseifungsprozesses unter der Reduktion schließt sich vielleicht der von mir und Stöcker vor vielen Jahren gefundenen Begleiterscheinung der Reduktion von aromatischen Ketoximen an, die neben dem Übergang in Amine in nicht unerheblicher Menge die Beckmannsche Umlagerung erleiden.¹⁾

Zum Schluß möchte ich mich noch gegen eine Bemerkung

¹⁾ Ber. 24, 2797 (1891).

wenden, die Herr Auwers in seiner zusammenfassenden Abhandlung „Die Konstitution der Oxyazokörper“¹⁾ über meine frühere, von mir auf Grund meiner eigenen Versuche längst verlassenen Auffassung aller Oxyazoverbindungen als Hydrazone macht. Es scheint ihm schwer verständlich, wie man auf Grund des damals vorliegenden experimentellen Materials eine derartige Schlußfolgerung ziehen konnte, und er knüpft daran einige Worte über die Schädlichkeit vorgefaßter Meinungen an. Darauf möchte ich erwidern, daß einerseits zur damaligen Zeit (1891) das Auftreten reichlicher Mengen von Säureaniliden bei der Reduktion kaum anders gedeutet werden konnte, als daß das Säureradikal an Stickstoff gebunden sein mußte. Andererseits aber fiel mir schon damals die große Ähnlichkeit der Hydrazokörper der Para- und der Orthoreihe auf, die dazu zwingt, beiden Reihen dieselbe Konstitution zuzuschreiben. So mußte ich logischer Weise die Hydrazonformel für sämtliche Oxyazoverbindungen annehmen.²⁾

Kristiania, April 1909.

¹⁾ Ann. Chem. 260, 11 (1908).

²⁾ Ber. 24, 2315.