Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Greifswald.

Ueber Acylderivate
des Benzolazo-p-kresols und β -Benzolazo- α -naphtols
und ihre Umwandlungsproducte.

Ein Beitrag zur Kenntniss molekularer Umlagerungen.

Von *K. Auwers* und *M. Eckardt*.

(Eingelaufen am 24. Januar 1908.)

Einleitung.

Die Ergebnisse der Arbeiten des Einen von uns¹⁾ über die Wanderungen von Säureresten in den Molekülen von Verbindungen, die ausser Hydroxyl noch eine acylibare stickstoffhaltige Gruppe besitzen, liessen den Versuch nicht aussichtslos erscheinen, durch eine erneute Untersuchung der acylierten Oxyazokörper endlich Klarheit über die viel umstrittene Natur dieser Substanzen und die Art ihrer Umwandlungen zu schaffen.

Wir haben uns zunächst ausschliesslich mit Verbindungen der Orthoreihe beschäftigt, als deren Vertreter wir die in der Ueberschrift genannten Körper wählten, die schon wiederholt den Gegenstand von Untersuchungen gebildet haben. Auf den Inhalt dieser und anderer früherer Forschungen über Oxyazokörper

¹⁾ Auwers, diese Annalen **332**, 159 (1904).

soll in der zu zweit folgenden Abhandlung näher eingegangen werden; hier werden wir uns im Wesentlichen auf die Darlegung unserer eigenen Versuchsergebnisse beschränken.

I. Das Benzoylderivat des Benzolazo-p-kresols und seine Umwandlungsproducte.

Für diesen Körper kommen die Formeln

in Betracht²⁾. Bei der Reduction mit Zink und Essigsäure in alkoholischer Lösung geht er, wie H. Goldschmidt und Brubacher³⁾ fanden, in die entsprechende Hydrazoverbindung über, die in wässrigem Alkali unlöslich ist. Diese Eigenschaft spricht zu Gunsten der Formel III für die Substanz; trotzdem fasste Goldschmidt den Körper als ein N-Benzoat (IV) auf,

da er bei der reductiven Spaltung der analogen Acetylverbindung das Auftreten von freiem o-Amido-p-kresol und Acetanilid beobachtete. Da es in der That, wie besonders neuere Erfahrungen gelehrt haben, alkaliunlösliche Phenole in reichlicher Menge giebt, so war die Goldschmidt'sche Ansicht nicht ohne Weiteres zu verwerfen, und es galt, die Constitution des

²⁾ Der Raumerparniss halber sollen in diesen und den folgenden Abhandlungen die Radicale Acetyl, Benzoyl u. s. w. durch Ac, Bz u. s. w. ausgedrückt werden,

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2305 (1891).

Reductionsproductes, die für die Frage nach der Natur des Ausgangskörpers von entscheidender Bedeutung war, auf anderem Wege festzustellen.

Dies gelang durch folgende Versuche:

a) Erhitzt man das Benzoat des Hydrazokörpers⁴ in Eisessiglösung auf dem Wasserbade, so findet *gleichzeitige Oxydation* und *Reduction* im Sinne der Gleichung

statt⁴). Der Versuch wurde mehrfach wiederholt und in Anbetracht seiner Wichtigkeit auch quantitativ durchgeführt. Nähere Angaben finden sich im experimentellen Theile. Benzimid befand sich nicht unter den Reaktionsproducten.

Der Reaktionsverlauf ist ohne Weiteres verständlich, wenn man dem Hydrazokörper die gewählte Formel ertheilt, denn das ursprünglich entstandene O-Benzoat des o-Amido-p-kresols muss sich nach bekannten Analogien in das isomere N-Derivat umlagern. Die Entstehung dieses N-Benzoats durch Spaltung einer Hydrazoverbindung von der Formel

ist nicht nur a priori gänzlich unwahrscheinlich, sondern wird auch durch das später zu besprechende Verhalten der Acetylverbindung

bei der Reduction ausgeschlossen.

b) In alkoholischer Lösung erleidet der benzoilylirte Hydrazokörper unter dem Einflusse von Salzsäure die *Benzidin-* oder

⁴) Es werden in dieser Arbeit von vornherein die Formeln benutzt, die sich im Laufe der Untersuchung als richtig erwiesen haben.

Semidinumlagerung. Es scheiden sich zuerst schöne Krystalle eines Chlorhydrates vom Schmelzp. 260° ab; aus ihnen macht Alkali eine gleichfalls gut krystallisirte Base frei, die wie das ursprüngliche Hydrazoderivat bei $154\text{--}155^{\circ}$ schmilzt, aber, auch abgesehen von ihrer basischen Natur, gänzlich andere Eigenschaften besitzt. Zwar ist sie gleich dem Ausgangsmaterial unlöslich in Laugen, aber während dieses durch Erwärmen mit wässrigem Alkali leicht unter gleichzeitiger Oxydation zum freien Benzolazo-p-kresol verseift wird, ist die Base völlig beständig gegen kochende Laugen und spaltet den Säurerest erst ab, wenn man sie mit Salzsäure im Rohr auf hohe Temperatur erhitzt. Die Verbindung ist einsäurig und enthält den Analysen zufolge ein Molekül Wasser weniger als der Hydrazokörper. Chemisches Verhalten und Zusammensetzung lassen somit in dem Umlagerungsproducte eine *Anhydrobase* erkennen.

Die Entstehung dieser Benzenylverbindung ist ein weiterer Beweis für die oben angenommene Constitution des benzoylirten Hydrazokörpers, wie nicht weiter ausgeführt zu werden braucht.

Eine bestimmte Formel kann für die Base noch nicht angegeben werden. Rein schematisch sind sieben Umwandlungsproducte von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ denkbar, nämlich drei Benzidin- und vier Semidinbasen. Da in dem Hydrazokörper beide Parastellungen frei sind, so ist nach den ausgedehnten Forschungen von P. Jacobson die Bildung eines Semidins als unwahrscheinlich zu betrachten. Es kämen daher für die Base in erster Linie die Formeln

in Frage. Eine Entscheidung zwischen ihnen zu treffen, haben

wir uns nicht bemüht, da für die Zwecke unserer Untersuchung nur die Thatsache, dass der Körper eine Anhydrobase ist, von Belang war.

c) Etwas verwickelter gestalteté sich die Untersuchung der *Acetylierungsproducte* des hydrirten Benzoats.

Bei der Behandlung mit überschüssigem Acetylchlorid in kalter Pyridinlösung nimmt das Benzoat eine Acetylgruppe auf. Vergleichende Versuche zeigten, dass auch Hydrazobenzol unter den gleichen Bedingungen, selbst wenn der Ueberschuss an Acetylchlorid sehr gross ist, nur das bekannte Monoacetat, nicht das erst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehende Diacetat liefert.

Entsprechend der Vorstellung, die wir uns von der Constitution des Hydrazobenzoats vom Schmelzp. 154—155° gebildet hatten, hofften wir durch partielle Verseifung mit Natronlauge des neuen *Benzoat-Acetates* — Schmelzp. 143° — zu einem N-Acetat zu gelangen, dem die Formel

zukommen musste. Wider Erwarten wurde jedoch bei noch so vorsichtigem Arbeiten unter Abspaltung beider Säurereste das Benzolazo-p-kresol zurückgebildet, wobei je nach der Menge des angewandten Alkalis gegebenen Falls ein Theil der Substanz unverändert blieb. Dieses Verhalten war zunächst unverständlich.

Noch überraschender verhielt sich eine *Diacetylverbindung*, die aus dem Monoacetat des Hydrazobenzoats oder aus diesem selbst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen wurde. Dieser bei 172,5° schmelzende Körper liess sich zwar durch Digestion mit alkoholischer Lauge ohne Schwierigkeit partiell verseifen, spaltete hierbei jedoch nicht, wie erwartet, den Rest der Benzoësäure, sondern den der Essigsäure ab, denn das alkalilösliche Verseifungsproduct, dessen Schmelzpunkt bei 151°

lag, erwies sich als ein *Monoacetylbenzoylderivat* und war isomer mit der bei 143° schmelzenden, alkalilunlöslichen Verbindung. Es konnten somit nur die Formeln

für den Körper in Betracht kommen, und damit erschien die Beweiskraft der oben besprochenen Versuche völlig erschüttert.

Weitere Versuche ergaben jedoch, dass durch das Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Verschiebung des Benzoyls vom Sauerstoff zu dem nächstgelegenen Stickstoffatom erfolgt, worauf eine Acetylgruppe an das frei gewordene Sauerstoffatom tritt:

Das ursprüngliche, alkalilunlösliche *Monoacetylbenzoylderivat* lässt sich nämlich aus dem Acetat von der sicher bewiesenen Formel

(siehe weiter unten) durch Benzoylirung in Pyridin darstellen, woraus sich seine Constitution direct ergibt. Dieser Körper vom Schmelzp. 143° lagert sich beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure zum grossen Theile in das alkalilösliche, bei 151° schmelzende Isomere um, ein Beweis für die oben angenommene Wanderung des Benzoësäurerestes; daneben entsteht ein hochschmelzendes, nicht näher untersuchtes Product, in dem vermuthlich ein Benzidinderivat vorliegt. Das Umlagerungsproduct endlich liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das gleiche Diacetylbenzoat vom Schmelzp. 172,5°, von dem oben die Rede war.

Damit ist die Structur aller dieser Acylderivate völlig aufgeklärt. Ihre Beziehungen werden durch das folgende Schema ausgedrückt:

d) Eine letzte Reihe von Versuchen hatte den Zweck, den Beweis für die Constitution des benzoylirten Hydrazokörpers auch durch reductive Spaltung zu erbringen. Der Körper selbst war hierfür nicht geeignet, wie nachher zu erläutern sein wird. Da sich bei der Verwendung gemischter Acylderivate mit einem Fettsäurereste Schwierigkeiten ergaben, versuchten wir mit Hülfe der Pyridinmethode einen zweiten aromatischen Rest in das Molekül des Hydrazobenzoats einzuführen. Ohne Schwierigkeit erhielten wir ein *Dibenzoat* vom Schmelzp. 92°, das durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig glatt in das N-Benzozat des o-Amido-p-kresols und Benzanilid zerfiel.

Nach diesem Vorversuche wurde in analoger Weise ein *Benzoylanisoylhydrazoderivat* dargestellt — Schmelzp. 95—100° — und gleichfalls gespaltet. Es entstanden ebenso glatt die der Gleichung

entsprechenden Producte, womit abermals die Constitution des Ausgangsmaterials bewiesen war.

Die Gesammtheit der im Vorstehenden mitgetheilten Versuche, die unter sich im besten Einklange stehen, lässt keinen Zweifel mehr daran, dass dem Reductionsproducte des Benzoylbenzolazo-p-kresols die Formel I

zukommt. Vorgreifend sei bemerkt, dass sich Aehnliches für eine grosse Zahl analoger Verbindungen ergeben hat, worüber später berichtet werden soll.

Es fragt sich nun, ob man auf Grund dieser Feststellung dem zugehörigen *Azoderivat* ohne Weiteres die Formel II ertheilen darf, oder ob trotzdem für diesen Körper noch das chinoide Symbol III in Betracht zu ziehen ist. Eine sichere Antwort hierauf zu geben ist weniger leicht, als man glauben könnte, da bei diesen Verbindungen leicht atomistische Verschiebungen eintreten und hierdurch namentlich bei der reductiven Spaltung, dem in diesem Falle nächstliegenden Mittel zur Constitutionsbestimmung, die Verhältnisse verwickelt werden.

H. Goldschmidt und Brubacher, die ausschliesslich in der Kälte arbeiteten, fanden, dass die Reduction des benzoylirten Benzolazo-p-kresols bei der Bildung des Hydrazokörpers stehen bleibt. Bei Wasserbadtemperatur geht jedoch die Reduction weiter; es tritt Spaltung ein, bei der nach unseren Beobachtungen regelmässig vier Producte gebildet werden: o-Amido-p-kresol, dessen N-Benzoat, Anilin und Benzanilid. Ob man dabei vom Azokörper oder vom fertig gebildeten Hydrazoderivat ausgeht, macht keinen Unterschied; Schwankungen in dem Mengenverhältniss der Reductionsproducte kommen allerdings vor, treten jedoch auch bei Versuchen mit

gleichem Ausgangsmaterial auf und sind daher den etwas wechselnden Versuchsbedingungen zur Last zu schreiben.

Das Auftreten von Benzanilid bei der Spaltung des Hydrazobenzoats beweist, dass in einem Theile der Moleküle während des Reductionsprozesses der Säurerest vom Sauerstoff zu dem in der ursprünglichen Verbindung β -ständigen⁵⁾ Stickstoffatom gewandert ist. Es ist interessant, dass diese Atomverschiebung offenbar erst im Augenblicke des Zerfalles der Moleküle stattfindet, denn eine Umlagerung der Hydrazoverbindung in dem Sinne der Formeln

haben wir nicht erzielen können. Die Einwirkung von heissem Eisessig, einem der besten Agentien für diese Zwecke, ist schon oben besprochen worden. Erhitzt man das Hydrazobenzoat in ausgekochten Lösungsmitteln wie Aceton oder Methylalkohol in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd auf höhere Temperatur, so beginnt trotz dieser Vorsichtsmassregeln bei etwa 100° die Oxydation zum Azokörper, die mit steigender Temperatur rasch zunimmt. Aehnlich verlaufen die Versuche, wenn der Hydrazokörper in trockenem Zustande hoch erhitzt wird; beispielsweise wurde nach mehrstündigem Erhitzen auf 160—170° ein Gemisch von unveränderter Substanz und Benzoylbenzolazo-p-kresol erhalten.

Hieraus ist zu schliessen, dass die nach aussen keine basischen Eigenschaften zeigenden Imidogruppen des Hydrazokörpers im allgemeinen nicht befähigt sind, den schweren, am Sauerstoff verhältnissmässig fest haftenden Benzoësäurerest an sich zu ziehen; nur stärkste Mittel, wie kochendes Essigsäureanhydrid und heisse Salzsäure, bewirken den Uebergang

⁵⁾ Die Bezeichnung der Stickstoffatome erfolgt im Sinne des Schemas

des Benzoyls vom Sauerstoffatom zum α -ständigen Stickstoffatom der Seitenkette, doch mögen hierbei auch die gleichzeitig eintretenden weiteren Reactionen eine Rolle spielen. Erst in dem Augenblicke, in dem bei der Sprengung des Moleküls die basischen Amidogruppen entstehen, wandert das Benzoyl zu ihnen hin; und zwar zu beiden, ähnlich wie sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Acetat des Dibrom-o-oxybenzylbromides (vergl. die folgende Mittheilung) neben einander zwei isomere Acetate

bilden. Der Uebertritt des Benzoësäurerestes an das β -Stickstoffatom kann nur erfolgen, so lange sich das eben entstandene Anilin noch in dem molekularen Reactionsbereiche befindet, denn nachträglich hinzugebrachtes Anilin vermag im Allgemeinen aus Phenolacetaten unter den bei diesen Versuchen herrschenden Bedingungen den Essigsäurerest nicht abzuspalten.

Die Vorgänge bei der Spaltung des Hydrazobenzoates sind somit klar, und ebenso klar ist der Verlauf der Reduction des benzoylirten Azokörpers, wenn man ihn als Phenolderivat auffasst. Sieht man in ihm aber eine chinoide Verbindung, so müsste bei seiner Umwandlung in den Hydrazokörper eine atomistische Verschiebung im Sinne der Formeln

eintreten, während man bei der reductiven Spaltung die Wahl hätte zwischen der gleichen Hypothese und der Annahme, dass ein Theil der Moleküle direct nach dem Schema

ein anderer Theil dagegen ohne Ortsveränderung des Benzoyls zerfalle.

Von diesen beiden Möglichkeiten ist die erste nach allen Erfahrungen, die bisher über derartige molekulare Umlagerungen gesammelt worden sind, an und für sich äusserst unwahrscheinlich, während man dies von der zweiten nicht in gleichem Maasse behaupten kann. Dies im Einzelnen zu begründen, dürfen wir mit Rücksicht auf den verfügbaren Raum unterlassen, da das Verhalten der entsprechenden Acetylverbindung die Unzulässigkeit jener Annahmen schlagend beweist. Diese Substanz, die, wie bereits bemerkt, die Formel

besitzt, zeigt nicht die geringste Neigung in das isomere O-Acetat überzugehen; damit ist aber die analoge Umlagerung des Benzoats völlig ausgeschlossen, denn es ist in neuester Zeit im hiesigen Institute zwar wiederholt festgestellt worden, dass das beweglichere Acetyl Wanderungen im Molekül ausführen kann, zu denen der schwerere Benzoësäurerest nicht befähigt ist, aber nie das Gegentheil.

Ebensowenig konnte bis jetzt bei dem Hydrazoacetat oder einer nach ähnlichem oder gleichem Typus gebauten Verbindung eine Verschiebung des Säurerestes vom β -ständigen Stickstoffatom zu dem benachbarten α -Stickstoffatom beobachtet werden, denn dann hätten bei der reductiven Spaltung dieser Körper wenigstens geringe Mengen von Anilin auftreten müssen; alle diese Substanzen liefern aber ausschliesslich Acetanilid als eines der beiden Spaltproducte ohne eine Spur des so leicht nachzuweisenden Anilins.

Aus alle dem folgt, dass das *Benzoylbenzolazo-p-kresol* wie sein Reductionsproduct ein *O-Ester* ist, und das Gleiche wird für alle analogen Verbindungen gelten, die in ihren wesent-

lichen chemischen Eigenschaften mit jenem Körper übereinstimmen, in erster Linie für alle diejenigen, die bei der Reduction am Sauerstoff acylirte, alkaliumlösliche Hydrazoderivate liefern.

Es wäre interessant gewesen, das isomere N-Benzoat,

und dessen Oxydationsproduct kennen zu lernen. Wir versuchten daher den ersteren Körper durch vorsichtige partielle Verseifung des Dibenzoats,

vom Schmelzp. 92° darzustellen, erhielten jedoch zu unserer Ueberraschung lediglich Benzanilid und das N-Benzoat des o-Amido-p-kresols, auch wenn nur ein Äquivalent Natronlauge angewandt worden war. Die alkoholische Lauge hatte also einfach als Reduktionsmittel gewirkt. Genau so verliefen Versuche mit dem Benzoat-Anisoat ($95\text{--}100^\circ$), das glatt in Anisanilid und das eben erwähnte N-Benzoat zerfiel. Nach diesen Erfahrungen konnte übrigens festgestellt werden, dass auch die Verbindung

bei der Behandlung mit alkoholischer Natronlauge nicht ausschliesslich verseift und zum Benzolazo-p-kresol oxydirt wird, sondern daneben, allerdings nur in geringem Betrage, die Producte der reductiven Spaltung auftreten.

Die Versuche zur Darstellung des N β -Benzoats vom Benzolhydrazo-p-kresol sollen mit anderen Mitteln fortgesetzt werden.

II. Das Acetylderivat des Benzolazo-p-kresols und seine Umwandlungsproducte.

Ein Theil der hierher gehörenden Thatsachen ist bereits bei der Besprechung des Benzoats vorweg genommen, ein an-

derer vor einiger Zeit in einer vorläufigen Notiz⁶⁾ mitgetheilt worden; es genügt daher hier eine kurze Zusammenstellung.

Die Reduction des acetylierten Benzolazo-p-kresols ist gleichfalls bereits von H. Goldschmidt und Brubacher⁷⁾ untersucht worden. Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure erhielten sie ein Hydrazoderivat, das sich nach ihren Angaben beim Uebergiessen mit Natronlauge sofort mit rothgelber Farbe auflöst, in dieser Lösung aber nicht mehr in unverändertem Zustande enthalten ist.

Dies ist jedoch nur bedingt richtig. Löst man nämlich eine kleine Menge des hydrirten Acetates möglichst rasch in verdünnter Natronlauge auf, filtrirt sofort von den rothen Flocken ab, deren Ausscheidung alsbald beginnt, und lässt das Filtrat in verdünnte Säure tropfen, so gelingt es, den grössten Theil des angewandten Hydrazokörpers unverändert zurückzugewinnen. Der Körper besitzt also Phenolcharakter, und seine Auflösung in Alkalien ist nicht etwa als ein sehr rasch verlaufender Verseifungsprozess aufzufassen, die Verseifung tritt vielmehr erst später ein (vergl. unten).

Dass in dem Hydrazoacetat der Säurerest im Gegensatze zu der entsprechenden Benzoylverbindung in der That nicht am Sauerstoff, sondern am Stickstoff, und zwar am β -ständigen haftet, ergiebt sich aus der bereits erwähnten Thatsache, dass sich bei der reductiven Spaltung mit Zink und Essigsäure im Einklange mit Goldschmidt's Beobachtungen *ausschliesslich* Acetanilid und freies o-Amido-p-kresol bildet.

Endlich ist in diesem Zusammenhange nochmals die Bildung des gemischten Esters

zu erwähnen, der sowohl durch Benzoylirung des in Rede stehenden Acetates, wie durch Acetylirung des oben be-

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 2154 (1907).

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2301 (1891).

sprochenen Hydrazobenzoates, jedesmal in Pyridinlösung, erhalten werden kann.

Die Thatsache, dass die Reduktionsproducte des acetylierten und des benzoylierten Benzolazo-p-kresols eine verschiedenartige Constitution besitzen, konnte zuerst überraschend erscheinen. Nachdem aber, wie erwähnt, durch anderweitige Untersuchungen in einer Reihe von Fällen (vergl. z. B. die folgende Mittheilung) zweifellos nachgewiesen worden ist, dass Acetyl leichter seinen Platz wechselt als Benzoyl, ist sie nicht mehr auffallend, stellt vielmehr nur einen Einzelfall einer allgemeinen Erscheinung dar: in der Verbindung I kann atomistische Umlagerung erfolgen, in der Verbindung II nicht.

Während die Hydrazoderivate entsprechend ihrer ungleichen Structur Verschiedenheiten in ihrem chemischen Verhalten aufweisen, stimmen die Stammsubstanzen in allen Stücken so überein, dass die Gleichartigkeit ihrer Constitution kaum einem Zweifel unterliegen kann. Im Einzelnen spricht besonders der Verlauf der reductiven Spaltung beim Acetylbenzolazo-p-kresol dafür, dass in dieser Substanz nicht etwa ein acetyliertes Phenylhydrazon vorliegt. Wie bei der Reduction der beiden Benzoate entstehen nämlich auch aus dem ursprünglichen Acetat vier Spaltproducte: o-Amido-p-kresol und dessen N-Acetat, Acetanilid und Anilin. Die Bildung von Anilin und N-Acetyl-o-amido-p-kresol aus einem Körper von der Formel

bei Zufuhr von Wasserstoff würde nicht nur allgemeinen Analogien widersprechen, sondern vor allem auch dem Verhalten des

Hydrazoacetates, das den Acetylrest thatsächlich am zweiten Stickstoffatom gebunden enthält und bei der Spaltung keine Spur jener beiden Verbindungen liefert.

Für die reductive Spaltung des Azoacetates gilt daher, wie für das Benzoat und die aller ähnlichen Körper, das allgemeine Schema :

worin Ac einen beliebigen Säurerest, R, R' und R'' gleichfalls beliebige Substituenten des Benzolkerns darstellen. Wieviel von jedem der beiden zusammengehörigen Paare von Spaltungsproducten im einzelnen Falle entsteht, wird ganz von dem Verhältniss der Geschwindigkeiten der beiden Reactionen: Wanderung des Säurerestes und Spaltung des Moleküls abhängen. Diese aber werden ihrerseits wieder beeinflusst durch die chemische Natur des Säurerestes und der verschiedenen Substituenten, weiter aber auch durch die äusseren Bedingungen der Reduction, namentlich durch die Art des reducirenden Mittels.

Hervorgehoben zu werden verdient, dass der Einfluss der Kernsubstituenten auf den Verlauf der Reaction bereits von Meldola⁸⁾ und seinen Schülern bis zu einem gewissen Grade erkannt worden ist, wie der genannte Forscher auch der Erste gewesen ist, der durch sorgfältige Versuche das gleichzeitige Auftreten von vier Spaltproducten bei diesen Reactionen festgestellt und in einer Reihe von Fällen das Mengenverhältniss bestimmt hat, freilich ohne eine befriedigende Erklärung der verwickelten Vorgänge zu finden.

⁸⁾ Literaturangaben s. in der Schlussabhandlung.

Wird die Geschwindigkeit der einen Reaction im Verhältniss zu der der anderen sehr gross oder sehr klein, so tritt das eine oder andere Paar der Spaltproducte so zurück, dass es leicht übersehen oder überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Unkenntniss dieser Verhältnisse ist es namentlich gewesen, die manche Irrthümer früherer Untersuchungen auf diesem Gebiete verursacht hat.

Die Thatsache, dass die vorsichtige, schrittweise Reduction des Acetylbenzolazo-p-kresols über die Verbindung

zum Acetanilid und freien Amidokresol führt, während bei energischerer, directer Reduction neben diesen Producten Anilin und Acetylamidokresol entstehen, ist für die neuerdings⁹⁾ wieder erörterte Frage der Zwischenproducte bei chemischen Reactionen insofern von Interesse, als sie beweist, dass Geschwindigkeitsunterschiede gleichzeitig verlaufender Prozesse die Bildung unter bestimmten Bedingungen isolirter Zwischenproducte zum Theil oder ganz verhindern können, und sich hieraus das verschiedene Endergebniss erklärt. Auf ähnliche Verhältnisse hat der Eine von uns schon bei anderer Gelegenheit hingewiesen¹⁰⁾.

Alle Versuche, das Hydrazoacetat zu einem chinoïden Acetat von der Formel

zu oxydiren, schlugen fehl; stets wurde der Hauptsache nach das ursprüngliche O-Acetat des Benzolazo-p-kresols zurückge-

⁹⁾ Vergl. Wohl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 2290 (1907); Tafel, ebenda **40**, 3318 (1907).

¹⁰⁾ Auwers, diese Annalen **344**, 134 ff. (1906).

bildet¹¹⁾. Nähere Angaben über ein dabei auftretendes Nebenproduct finden sich im experimentellen Theile.

Die Unbeständigkeit derartiger, vorläufig hypothetischer acylierter o-Chinonhydrazone erklärt eine ganze Reihe von Beobachtungen, die sonst schwer verständlich wären, vor allem das Verhalten der verschiedenen acylierten Hydrazoverbindungen gegen verseifende Mittel.

Die Substanz I verhält sich gegen Alkali normal, d. h. das am Sauerstoff haftende Acetyl wird leicht abgespalten, während

die an Stickstoff gebundenen Säurereste auch durch kochende Laugen nicht entfernt werden können, entsprechend der allgemeinen Regel, das Acyle am Stickstoff fester haften als am Sauerstoff.

Dagegen wird das Hydrazoacetat II mit überraschender Leichtigkeit verseift. Offenbar wird hierbei zunächst durch Oxydation die chinoide Verbindung gebildet, was bei der oben erwähnten Verbindung ausgeschlossen ist, diese lagert sich in das O-Acetat um und erst darauf erfolgt die Verseifung. Dass thatsächlich die Oxydation der primäre, die Verseifung der secundäre Vorgang ist, ergibt sich daraus, dass es bei vorsichtigem Arbeiten, namentlich Vermeidung von Temperaturen über 0°, gelingt, neben freiem Benzolazo-p-kresol grössere oder kleinere Mengen von dessen Acetat zu isoliren.

Ein ähnlicher Vorgang spielt sich, allerdings in untergeordnetem Maasse, bei der oben besprochenen reductiven Spaltung des O,N_β-Diacetates und des Benzoat-Anisoates durch alkoholische Lauge ab. Neben den Spaltproducten kann man

¹¹⁾ Vergl. die vorläufige Mittheilung, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 2154 (1907).

nämlich der dunkel gelbroth gefärbten Lösung kleine Mengen freien Azokörpers entziehen. Ein Theil der Substanz wird partiell verseift, das entstandene Product oxydirt sich, lagert sich dann um und erleidet zum Schlusse abermalige Verseifung.

Zur Hauptreaction wird diese Reihenfolge von Prozessen bei dem Ester von der Formel III, dessen anfangs befremdendes Verhalten bei der Verseifung nunmehr völlig klar ist.

III. Das Benzoylderivat des β -Benzolazo- α -naphthols und seine Umwandlungsproducte.

Wenn man das Condensationsproduct von Phenylhydrazin mit β -Naphtochinon auf irgend eine Weise benzoylirt, oder auf das Chinon die äquivalente Menge *as.* Benzoylphenylhydrazin einwirken lässt, so entsteht immer ein und derselbe Körper vom Schmelzp. 191° .¹²⁾ Dieses Benzoat haben Goldschmidt und Löw-Beer zu einer bei 170° schmelzenden alkaliunlöslichen Hydrazoverbindung reducirt, die von heisser wässriger oder kalter alkoholischer Lauge unter gleichzeitiger Oxydation zum ursprünglichen freien Azokörper verseift wird.

Wir können diese Angaben bestätigen und hinzufügen, dass bei energischerer Reduction sowohl das Azobenzoat wie sein Reductionsproduct in Anilin und das N-Benzoat des β -Amido- α -naphthols zerfallen. Benzanilid konnte bei den bisherigen Versuchen nicht nachgewiesen werden; es entsteht daher entweder überhaupt nicht, oder nur in untergeordneter Menge¹³⁾.

Auf Grund der bei den Kresolderivaten gemachten Beobachtungen und der dort gegebenen Darlegungen ergibt sich daraus ohne Weiteres, dass die Structur jener Körper durch die Formeln

¹²⁾ Mc. Pherson, Amer. chem. Journ. **22**, 380 (1899); H. Goldschmidt und Löw-Beer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1106 (1905); Auwers und Eckardt, ebenda **40**, 2156 (1907).

¹³⁾ Neuerdings ist der Nachweis des Benzanilides geglückt; vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 418, 420 (1908).

auszudrücken ist. Bei der Mc. Pherson'schen Synthese des ursprünglichen Benzoates findet also, wie bereits H. Goldschmidt und Löw-Beer vermuthet haben, eine Umlagerung des primären Phenylhydrazon-N-benzoates statt; ein sehr bemerkenswerther Vorgang, da der schwere Benzoësäurerest in diesem Falle der wandernde Theil des Moleküls ist und sich vom Stickstoff zum Sauerstoff bewegt.

Von der Beibringung weiterer Beweise für die Constitution der beiden Benzoate haben wir in Hinblick auf die gründliche Untersuchung der Kresolderivate vorläufig Abstand genommen, zumal sich bei einigen Versuchen Schwierigkeiten ergaben wegen der grossen Neigung des Hydrazokörpers, sich in die Azoverbindung zurückzuverwandeln. So wurde bei der Einwirkung heissen Eisessigs, bei Acylierungsversuchen in kaltem Pyridin, durch Pyridin allein, durch alkoholische Salzsäure und noch andere Mittel das Hydrazobenzoat glatt oxydirt. Nur bei gleichzeitiger Anwesenheit reducirender Mittel gelang es in einzelnen Fällen anderweitige Umwandlungsproducte dieser Benzoylverbindung darzustellen, doch sind diese Substanzen noch nicht näher untersucht worden. Einige Einzelheiten sind im experimentellen Theile wiedergegeben.

IV. Das Acetylderivat des β -Benzolazo- α -naphthols und seine Umwandlungsproducte.

Mit diesem Körper haben wir uns nur flüchtig beschäftigen können, da die Zeit unserer gemeinsamen Thätigkeit abgelaufen war.

Festgestellt wurde, dass ähnlich wie beim Benzoat nur eine Acetylverbindung existenzfähig zu sein scheint, denn mag man das sogenannte „ β -Naphtochinon-phenylhydrazon“ mit Essigsäureanhydrid kochen oder in kaltem Pyridin mit Acetyl-

chlorid behandeln, oder mag man as. Acetylphenylhydrazin mit β -Naphtochinon condensiren, stets entsteht in guter Ausbeute als einzig fassbares Product der Umsetzung das bereits von Meldola und Hanes¹⁴⁾ nach der ersten Methode gewonnene Acetat vom Schmelzp. 120—121°. Bei welcher von den angegebenen Synthesen eine atomistische Verschiebung anzunehmen ist, kann nach den im Vorstehenden besprochenen Analogien kaum einen Zweifel unterliegen. Ueberdies ergibt sich die Constitution des Acetates aus seinem Verhalten bei der Reduction. Allerdings ist uns die Darstellung des Hydrazoacetates in reinem Zustande noch nicht gelungen, da diese Substanz gegen oxydative Einflüsse noch viel empfindlicher zu sein scheint als das analoge Benzoylderivat, andererseits aber auch leicht weiter reducirt wird und in seine Bruchstücke zerfällt. Spaltet man das ursprüngliche Acetat direct durch Digestion mit Zink und Essigsäure, so entstehen neben einander Anilin und Acetanilid — die entsprechenden Ergänzungsproducte sind noch nicht isolirt worden — ein genügender Beweis dafür, dass auch das Meldola'sche Acetat ein O-Ester ist und bei seiner Bildung aus as. Acetylphenylhydrazin und Naphtochinon die den Formeln

entsprechende molekulare Umlagerung stattfindet.

Die mitgetheilten Versuche haben übereinstimmend ergeben, dass die vier untersuchten Vertreter der acylirten O-Oxyazoverbindungen O-Derivate und echte Azokörper sind. Da das Studium einer grösseren Zahl weiterer o-Oxyzoderivate, über das später berichtet werden soll, zu dem gleichen Schlusse geführt hat, so darf u. E. als nunmehr feststehende Regel ausgesprochen werden, dass die Acylderivate der Oxyazokörper allgemein

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. **65**, 840 (1894).

O-Ester sind. Die Frage, ob von dieser Regel Ausnahmen bekannt sind, ist an anderer Stelle erörtert worden^{14a)}.

Experimenteller Theil.

Zur Vermeidung von Wiederholungen mögen folgende Vorbemerkungen dienen:

1) Sämmtliche Producte der Reactionen wurden, soweit sie bereits bekannt waren, in jedem einzelnen Falle, wo es erforderlich war, durch directen Vergleich mit anderweitig dargestellten Präparaten identificirt; im Besonderen wurde von festen Körpern nicht nur der eigene Schmelzpunkt bestimmt, sondern regelmässig auch der eines Gemisches mit dem Vergleichspräparate.

Wo die Möglichkeit vorliegen konnte, dass bei der reductiven Spaltung Acetanilid unter den Versuchsbedingungen erst nachträglich aus primär gebildetem Anilin und der bei dem Versuche verwendeten Essigsäure entstanden sei, wurde das Unzutreffende dieser Annahme durch besondere Versuche festgestellt.

3) Ebenso wurde verfahren, wenn vermuthet werden konnte, dass umgekehrt freies Anilin bei dem Versuche erst nachträglich durch Verseifung ursprünglich entstandenen Acetanilides gebildet worden sei.

O-Benzoyl-benzolazo-p-kresol.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzte man ein Gemisch von Benzolazo-p-kresol¹⁵⁾ und etwas mehr als der äquivalenten Menge Benzoylchlorid im Oelbade langsam auf 130—140°, goss den Kolbeninhalt nach zwei Stunden in eine flache Schale, verrieb die erstarrte Masse mit wenig Alkohol und saugte scharf ab. So konnten grosse Mengen Benzoat vom

^{14a)} Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 403; **41**, 415 (1908).

¹⁵⁾ Für gefällige Ueberlassung grösserer Mengen dieses und anderer Azoderivate sage ich der Badischen Anilin- und Sodafabrik meinen verbindlichsten Dank.

richtigen Schmelzp. 113° ¹⁶⁾ ohne Mühe in einer Operation dargestellt werden.

Alkoholische Laugen, Piperidin und ähnliche Mittel verseifen schon in der Kälte das Benzoat rasch.

Beim Kochen des Körpers mit Zinkstaub und Eisessig entstand eine farblose Lösung, die mit Wasser gefällt wurde. Das ausgeschiedene grüne, krümelige Product ging bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge theilweise in Lösung. Der Rückstand erwies sich als Benzanilid vom Schmelzp. $160-161^{\circ}$. Aus der Lösung fiel auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein hellbräunliches Product, das bei 185° schmolz und durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin in hellgelben, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 190° erhalten wurde. Diese Substanz erwies sich als identisch mit dem o-Amido-p-kresol-N-benzoat vom Schmelzp. 191° .¹⁷⁾ Das Mengenverhältniss dieser beiden Reductionsproducte schwankte bei den einzelnen Versuchen.

Aus dem ursprünglichen Filtrat ging mit Wasserdampf Anilin über. Auf die Isolirung des vierten Spaltungsproductes, des freien o-Amido-p-kresols, wurde verzichtet.

O-Benzoyl-benzolhydrazo-p-kresol.

Nach Goldschmidt und Brubacher¹⁸⁾ gelingt die Darstellung des Hydrazokörpers durch Reduction des Benzoates in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure. Da jedoch nach unseren Erfahrungen bei Verarbeitung grösserer Mengen nach diesem Verfahren die Reduction oft zu weit geht und Benzanilid unter den Producten der Reaction auftritt, zogen wir folgende Arbeitsweise vor, die in einer Ausbeute bis zu 70 pC. ein sehr reines Product liefert.

10 g Benzolazo-p-kresolbenzoat werden in einer Mischung von 126 ccm Essigester und 14 ccm Eisessig auf dem Wasserbade gelöst, worauf man

¹⁶⁾ Noetting und Kohn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 354 (1884).

¹⁷⁾ Auwers und Czerny, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2695 (1898).

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2305 (1891).

in die etwa 80° warme Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen einträgt. Ist völlige Entfärbung der anfänglich rothgelben Lösung eingetreten, so filtrirt man schnell durch ein Faltenfilter ab, wäscht den auf dem Filter zurückbleibenden Zinkstaub einmal mit Essigester nach und dunstet das Filtrat vor dem Gebläse ein. Es hinterbleibt ein Brei von völlig weissen, feinen, verfilzten Nadeln, die nach dem Absaugen und Abpressen den constanten Schmelzp. 154—155° — statt 151—152° (Goldschmidt und Brubacher) — zeigen.

Die Reinheit des Körpers wurde durch eine Analyse bewiesen.

0,1898 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei 16° und 759 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{18}O_2N_2$	
N	8,8	8,8

Die Verbindung ist völlig unlöslich in Natronlauge, denn wenn man eine feinvertheilte Emulsion in sehr verdünntem Alkohol mit zehnprocentiger Natronlauge kurze Zeit schüttelt, wird im Filtrat durch Säure nicht einmal eine Trübung hervorgerufen.

Bei längerer Berührung mit Alkalien färbt sich der Körper gelbroth; unter Abspaltung der Benzoylgruppe wird er dann zum Azokörper oxydirt.

Kochte man den Hydrazokörper zwei Stunden mit Pyridin, so erhielt man beim Fällen mit Wasser ein gelbbraunes Pulver, das durch Verreiben mit zehnprocentiger Natronlauge in viel Azobenzoat und ein wenig N-Benzoyl-o-amido-p-kresol zerlegt werden konnte.

Beständiger ist das hydrirte Benzoat in trockenem Zustande, denn nach mehrstündigem Erhitzen des feingepulverten Körpers auf 160—170° war neben Azobenzoat noch unveränderter Hydrazokörper vorhanden.

Als die Substanz in luftfreiem Aceton aufgelöst und im Rohre sechs Stunden in einer Kohlensäureatmosphäre auf 100° erhitzt wurde, oxydirte sich nur ein kleiner Theil. Beim Erwärmen mit Alkohol unter den gleichen Bedingungen blieb der

Hydrazokörper völlig unverändert; steigerte man jedoch die Temperatur auf 130°, so war nach viertelstündigem Erhitzen alles zum Benzoat (113°) oxydirt.

Einwirkung von Eisessig. Gleichzeitige Oxydation und Reduction. Auf einem lebhaft siedenden Wasserbade wurden 3,18 g Hydrazobenzoat mit 30 ccm Eisessig zwei Stunden lang erhitzt. Die Lösung färbte sich nach wenigen Minuten dunkelroth, veränderte dann aber ihr Aussehen nicht weiter. Die nach dem Eindunsten im Vacuum über Natron zurückgebliebene, rothgefärbte Krystallmasse wurde mit verdünnter Natronlauge gut verrieben und darauf abgesaugt. Der unlösliche rothe Rückstand wog 1,57 g und erwies sich als fast reines Benzoylbenzolazo-p-kresol vom Schmelzp. 113°. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügte zur völligen Reinigung. Die Ausbeute entspricht genau der in der Einleitung gegebenen Gleichung.

Aus der Natronlauge erhielt man durch Fällern mit verdünnter Schwefelsäure 0,93 g eines grünlichweissen, krümeligen Productes, das roh bei etwa 180° schmolz und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 190—191° bildete, mithin o-Amido-p-kresolbenzoat war. Auch hier betrug die Ausbeute nahezu 100 pC. der Theorie.

Aus dem Filtrat wurde nach dem Uebersättigen mit Natronlauge durch Wasserdampf Anilin übergetrieben, das nicht nur mittelst der Chlorkalkreaction, sondern auch durch Ueberführung in Tribromanilin nachgewiesen wurde.

Reductive Spaltung mit Zink und Essigsäure. Zu einer siedenden Lösung von 1 g Hydrazokörper in 10 ccm Eisessig gab man während zwei Stunden kleine Portionen Zinkstaub. Die Lösung färbte sich anfangs dunkel, hellte sich aber bald wieder auf und wurde schliesslich farblos. Zusatz von Wasser zu der filtrirten Flüssigkeit ergab eine harzige oder ölige Ausscheidung, die beim Reiben mit einem Glasstabe bald krümelig erstarrte. Das hellgraue Product wurde nunmehr in wenig Al-

kohol gelöst, mit Wasser gefällt und mit verdünnter Natronlauge versetzt. Hierbei ging ein Theil in Lösung und wurde durch verdünnte Schwefelsäure als bräunlichweisses Pulver vom Schmelzp. 185° wieder ausgefällt. Die Menge des so erhaltenen o-Amidokresol-N-benzoats betrug 0,3 g.

Der alkaliunlösliche Rückstand wog 0,1 g und erwies sich als Benzanilid vom Schmelzp. $160\text{--}161^{\circ}$, was überdies noch durch eine Stickstoffbestimmung festgestellt wurde.

0,1745 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 16° und 762 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{11}ON$	
N	7,1	7,1

Spaltung mit alkoholischer Natronlauge. Liess man eine Lösung von 1 g Hydrazokörper in 10 ccm Alkohol und 1 ccm Natronlauge einmal aufsieden, so erhielt man eine dunkelbraunrothe Lösung, aus der durch Wasser weisse, perlmutterglänzende Blättchen von Benzanilid gefällt wurden.

Aus der tiefrothen Lauge schieden sich beim Einleiten von Kohlensäure rothgelbe Blättchen aus, die nach dem Trocknen bei 107° schmolzen und aus Ligroin in gelblichen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkte krystallisirten, mithin Benzolazo-p-kresol waren.

Aus dem Filtrat wurde das darin vermuthete o-Amido-p-kresol durch Schütteln mit Benzoylchlorid in Gestalt seines Dibenzoates isolirt. Das anfangs ölige Product erstarrte beim Verreiben mit Methylalkohol und stellte nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin weisse Krystalle vom Schmelzp. $188\text{--}189^{\circ}$ dar. Der reine Körper schmilzt nach den Angaben von Auwers und Czerny¹⁹⁾ bei $190\text{--}191^{\circ}$.

Benzidinumlagerung. Benzenylverbindung. 10 g des Hydrazobenzoates ($154\text{--}155^{\circ}$) verrieb man möglichst gut mit Alkohol, spritzte den Brei in einen Kolben und fügte noch so-

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2695 (1898).

viel Alkohol hinzu, dass im Ganzen 250 ccm verbraucht wurden. Man erhitzte zunächst zum Sieden, um alles in Lösung zu bringen, liess dann unter häufigem Umschwenken auf etwa 40° erkalten und setzte darauf 25 ccm concentrirte Salzsäure in kleinen Portionen zu. Der zum Theil wieder ausgeschiedene Hydrazokörper verschwand bald, über Nacht aber hatten sich aus der klaren Lösung rein weisse, perlmutterglänzende Blättchen in reichlicher Menge abgeschieden. Die erste Krystallisation wog 6 g, weitere 3 g gewann man im Laufe von drei Tagen, so dass die Gesamtausbeute etwa 90 pC. der Theorie betrug.

Der Schmelzpunkt dieses Chlorhydrates liegt bei 260°.

Die Base wurde durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisirt.

Kurze, sternförmig verwachsene, farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 154—155°. Die Substanz lässt sich unzersetzt destilliren.

0,2010 g gaben 0,5868 CO₂ und 0,1001 H₂O.

0,2342 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 14° und 772 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ N ₂	C ₂₀ H ₁₆ ON ₂	
C	75,5	80,0	79,6
H	5,7	5,3	5,5
N	8,8	9,3	9,3

Eine Titration des in siedendem Wasser aufgeschlängten *Chlorhydrates* mit $\frac{1}{10}$ n-Barytlösung ergab, dass in ihm ein Molgew. Chlorwasserstoff enthalten ist.

0,1730 g gaben 4,81 ccm $\frac{1}{10}$ n-Barytlösung.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₁₆ ON ₂ HCl	
Cl	10,6	9,8

Wurde das Chlorhydrat mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so entwich Chlorwasserstoff und man erhielt nach vorsichtigem Verdünnen mit Wasser das Sulfat der Base in seide-

glänzenden Nadeln, die bei etwa 250° schmolzen. Durch Ammoniak wurde aus diesem Salz die Base zurückgewonnen.

Von kochender Natronlauge wird die Benzenylbase weder aufgenommen noch verändert.

Als dagegen 1 g des Chlorhydrates mit 4 ccm concentrirter Salzsäure im Rohre auf 170° erhitzt worden war, konnte aus dem Reaktionsgemisch Benzoësäure, die sich in schönen Krystallen abgeschieden hatte, mit Wasserdampf abgetrieben werden. Im Kolben hinterblieb eine rothbraune Flüssigkeit, die beim Versetzen mit concentrirter Salzsäure das salzsaure Salz einer neuen Base ausfallen liess. Näher untersucht wurde diese Verbindung noch nicht.

Essigsäureanhydrid verwandelt die Benzenylbase je nach den Versuchsbedingungen in verschiedene Acetyllderivate, von deren Beschreibung jedoch abgesehen werden kann, da sie ohne Bedeutung für den Zweck der Untersuchung sind.

O-Benzoyl-N_p-acetyl-benzolhydrazo-p-kresol.

Eine Lösung von 1 g Hydrazobenzoat ($154-155^{\circ}$) in 10 ccm Pyridin wurde auf -5° abgekühlt, tropfenweise mit 2,2 g Acetylchlorid versetzt und nach etwa vierstündigem Verweilen im Eisschranke in viel verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Die bald erstarrte Substanz schmolz nach dem Verreiben mit wenig Methylalkohol unter Bräunung und Gasentwicklung bei $141-142^{\circ}$; mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol erhöhte den Schmelzpunkt auf 143° .

Farblose, glasglänzende Prismen oder verfilzte Nadeln; ziemlich leicht löslich in Benzol, weniger löslich in Methylalkohol, unlöslich in Alkali.

0,1772 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei 24° und 758 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{22}H_{20}O_3N_2$	
N	7,8	7,9

Der gleiche Körper liess sich aus dem Hydrazobenzoate durch Verreiben mit Essigsäureanhydrid gewinnen.

Durch kaltes Piperidin wird er glatt zum Benzolazokresol oxydirt und verseift.

Die Umlagerung der Verbindung durch alkoholische Salzsäure wird weiter unten beschrieben werden²⁰⁾.

*O,N β -Diacetyl-N α -benzoyl-benzolhydrazo-*p*-kresol.*

1,5 g Hydrazobenzoat (154—155°) kochte man mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und fügte von Zeit zu Zeit einige Tropfen Eisessig und ein wenig Zinkstaub hinzu. Als nach etwa 1½ Stunden die Flüssigkeit völlig farblos geworden war, wurde sie vom Zinkstaub abfiltrirt und in Wasser eingegossen. Die ausgeschiedene weisse, plastische Masse verwandelte sich beim Verreiben mit Methylalkohol in ein weisses, krystallinisches Pulver, das man erst mit kaltem Ligroin behandelte und dann mehrfach aus siedendem Methyl- oder Aethylalkohol umkrystallisirte, bis der Schmelzpunkt bei 173° constant geworden war.

Die Ausbeute war mässig, da anscheinend Nebenreactionen stattfinden.

Blieb der Zusatz von Zinkstaub bei der Acetylirung weg, so trat als Nebenproduct das Azobenzoat vom Schmelzp. 113° auf, was für eine vor der Acetylirung eingetretene Oxydation spricht.

Auch aus dem bei 143° schmelzenden Monoacetat liess sich das Diacetat durch einstündiges Kochen mit der 2½-fachen Menge Essigsäureanhydrid darstellen. Dieser Prozess verläuft glatter.

²⁰⁾ Zum Vergleiche wurde *Hydrazobenzol* unter ähnlichen Bedingungen in Pyridin acetylirt. Bei Anwendung von sechs Molgew. Acetylchlorid auf ein Molgew. Hydrazobenzol wurde in vortrefflicher Ausbeute dessen *Monoacetat* erhalten, das constant bei 161° — statt 159° (Stern, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 380 [1884]) — schmolz. Erneute Behandlung dieses Präparates mit zehn Molgew. Acetylchlorid in Pyridin liess es völlig unverändert.

Die Verbindung bildet glasglänzende Prismen; in Alkohol und Benzol löst sie sich ziemlich leicht, weniger leicht in Methylalkohol, schwer in Ligroin.

0,1798 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{24}H_{22}O_4N_2$	
N	7,0	7,0

Der Versuch einer reductiven Spaltung gelang nicht, denn nach achtstündigem Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure wurde das Diacetat unverändert zurückerhalten.

N_β-Acetyl-N_α-benzoyl-benzolhydrazo-p-kresol.

Zu einer concentrirten Lösung von 2 g des eben beschriebenen Körpers fügte man 1 ccm zehnprocentige Natronlauge und erwärmte das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade. Beim Einleiten von Kohlendioxyd schied sich ein hellgelbes Pulver aus, das bei 146° schmolz; durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 151°.

Bessere Ausbeuten können nach folgender Arbeitsweise erhalten werden:

2 g Diacetat-Benzoat (173°) löst man in 18 ccm Alkohol, fügt 2 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und erhitzt die Mischung eine Stunde auf dem Wasserbade. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich allmählich Krystalle aus, deren Menge beim Kratzen mit einem Glasstabe rasch zunimmt.

Farblose, derbe, glasglänzende, quadratische Krystalle vom Schmelzp. 151,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Methylalkohol und verdünnter Essigsäure, ziemlich schwer in Ligroin. Von verdünnter Natronlauge wird die Verbindung leicht und ohne Veränderung aufgenommen.

0,2139 g gaben 0,5740 CO₂ und 0,1083 H₂O.

0,1995 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 23,5° und 757 mm Druck.

0,2383 g „ 16,1 ccm Stickgas „ 18° „ 765 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3N_2$	Gefunden
C	73,3	73,2
H	5,6	5,6
N	7,8	8,0 7,9

Interessant ist die Bildung dieses Körpers aus seinem Isomeren, dem bei 143° schmelzenden, alkaliumlöslichen Monoacetat-Benzoat.

3,8 g dieser Verbindung löste man in 20 ccm Alkohol, fügte zu der heißen Lösung 5 ccm concentrirte Salzsäure und kochte das Gemisch drei Stunden unter Rückfluss. Auf Zusatz von Wasser schieden sich durchsichtige Prismen aus, die durch kurzes Verreiben mit verdünnter Natronlauge von einer kleinen Menge eines Nebenproductes befreit wurden. Der Rückstand wurde durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren, erst aus Alkohol, dann aus Ligroin, gereinigt. So erhielt man die bekannten, alkalilöslichen, quadratischen Krystalle vom Schmelzp. 151,5°, die überdies noch durch eine Stickstoffbestimmung identificirt wurden.

0,2000 g gaben 13,3 ccm Stickgas bei 14° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3N_2$	Gefunden
N	7,8	7,8

Neben diesem Hauptproducte der Reaction waren in geringerer Menge ein alkalilöslicher und ein alkaliumlöslicher Körper entstanden, in denen vermuthlich Benzidinderivate vorlagen. Auf die Untersuchung dieser Substanzen wurde verzichtet.

Kochendes Essigsäureanhydrid verwandelt das alkalilösliche Monoacetat-Benzoat in das zweifach acetylrte Benzoat vom Schmelzp. 173° zurück.

O,N β -Dibenzoyl-benzolhydrazo-p-kresol.

Zu einer Lösung von 4 g Benzoyl-benzolhydrazo-*p*-kresol in 16 g Pyridin, die auf — 5° abgekühlt war, gab man 4 g Ben-

zoylchlorid und liess die Mischung etwa vier Stunden bei einer $+10^{\circ}$ nicht überschreitenden Temperatur stehen. Beim Eingiessen in Schwefelsäure schied sich ein gelbes Oel aus, das über Nacht nicht erstarrte, durch Verreiben mit Methylalkohol aber leicht in ein weisses Pulver verwandelt wurde.

Aus Methylalkohol krystallisirte der Körper in diamantglänzenden, schräg abgeschnittenen Prismen, die bei 92° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen; bei 93° schäumte die Masse stark auf. Weiteres Umkrystallisiren aus Petroläther oder Methylalkohol änderte an der Art des Schmelzens nichts. In Methylalkohol ist der Körper ziemlich leicht löslich, leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin.

0,1990 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 15° und 757 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{27}H_{29}O_4N_2$	
N	6,4	6,3

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid lässt sich der Körper in eine Substanz überführen, die aus Methylalkohol in farblosen, glasglänzenden, derben Prismen vom Schmelzp. 195° bis 196° krystallisirt und der Analyse zufolge ein acetylirtes Dibenzoat darstellt.

0,1692 g gaben 8,8 ccm Stickgas bei $18,5^{\circ}$ und 763 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{29}H_{31}O_2N_2$	
N	6,0	6,0

Der Körper ist alkaliunlöslich und löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Methylalkohol, leicht in Benzol. Ob bei der Bildung dieses Productes wie bei der Entstehung des zweifach acetylirten Benzoates (173°) eine Verschiebung des Benzoësäurerestes stattgefunden hat, ist noch nicht untersucht worden.

Reductive Spaltung. 1 g Dibenzoat wurde etwa drei Stunden mit 10 ccm Eisessig und Zinkstaub gekocht. Aus dem Filtrat fällte Wasser 0,7 g eines grauweissen, pulverigen Productes, das beim Verreiben mit Natronlauge zum grössten

Theile ungelöst blieb. Aus der hellgelben, alkalischen Flüssigkeit schieden sich beim Ansäuern 0,2 g eines feinen, weissen Pulvers aus, das als o-Amido-p-kresol-N-benzoat erkannt wurde.

Der in Natronlauge unlösliche Rückstand erweichte deutlich bei 90° und schmolz bei 102° zusammen. Die Vermuthung, dass hier eine Mischung von unzersetztem Dibenzoat (92°) und Benzanilid vorlag, bestätigte sich, denn es gelang nach Verseifung des Ausgangsmaterials reines Benzanilid (0,4 g) zu isoliren.

Genau die gleichen Spaltproducte traten beim Kochen des Dibenzoates mit alkoholischem Alkali auf, wie folgende Versuche zeigen:

Als 2,5 g des Körpers mit alkoholischer Natronlauge gekocht worden waren, erhielt man beim Ausfällen der dunkelgefärbten Lösung mit Wasser 1,1 g eines silberglänzenden Productes, das aus verdünntem Methylalkohol in papierdünnen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 160—161° krystallisirte und reines Benzanilid war.

Aus der alkoholisch-alkalischen Lösung wurden durch Schwefelsäure 0,9 g gelbweisse, glänzende Krystallblättchen gefällt, die aus dem N-Benzoat des o-Amido-p-kresols bestanden.

Schon im theoretischen Theile ist darauf hingewiesen worden, dass die einfache Abspaltung eines der Benzoësäurereste nicht gelungen ist. Immer trat gänzliche Spaltung des Moleküls ein. So wirkte z. B. die genau äquimolekulare Menge Alkali in der Kälte auf eine alkoholische Lösung des Dibenzoates nicht merklich ein; beim Erwärmen der Mischung fand dann aber die Bildung von Amidokresolbenzoat und Benzanilid statt, wie bei dem mit überschüssigem Alkali durchgeführten Versuche.

O-Benzoyl-N β -anisoyl-benzolhydrazo-p-kresol.

Zu 2,2 g Anissäurechlorid goss man eine abgekühlte Lösung von 2 g Hydrobenzoat (154°) in 15 ccm Pyridin und liess die Mischung drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Beim Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure erstarrte das Reactionsproduct zu einer weissen, zähen Masse, die nach dem Verreiben mit Methylalkohol mehrfach aus Methyl- oder Aethylalkohol umkrystallisirt wurde.

Der Körper bildete farblose, glasglänzende, derbe Pyramiden, die keinen scharfen Schmelzpunkt besaßen, sondern zwischen 95° und 100° zusammenschmolzen, worauf unter Gasentwicklung totale Zersetzung eintrat. Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, leicht in Aethylalkohol und Benzol.

0,1978 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{24}O_4N_2$	
N	6,2	5,9

Reductive Spaltung. Beim Kochen von 0,5 g des Benzoat-Anisates mit 10 ccm Eisessig während zweier Stunden unter öfterem Zusatz von kleinen Portionen Zinkstaub erhielt man eine farblose Lösung, die nach dem Abfiltrieren vom ungelösten Zinkstaub mit Wasser gefällt wurde. Am anderen Tage war die zähe, weisse Fällung zu einer rein weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Diese wurde zweimal mit fünfprocentiger Natronlauge innig verrieben und die vom Ungelösten abfiltrirte, schwach gelbe Lauge mit Kohlensäure gefällt. Man erhielt 0,13 g des bei 190° schmelzenden *o-Amidokresolbenzoates*.

Der in Natron unlösliche, 0,23 g wiegende Rückstand krystallisirte aus Methylalkohol in feinen, weissen, drusenförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 165°. Nach weiterem Umkrystallisiren aus Benzol zeigte die Substanz den Schmelzp. 169° und erwies sich auch durch den bei 171° liegenden Mischungsschmelzpunkt identisch mit synthetisch dargestelltem *Anisanilid* vom gleichen Schmelzpunkt.

Dieselben Spaltproducte entstanden, als das Anissäurederivat fünf Minuten mit alkoholischem Alkali gekocht wurde.

O-Acetyl-benzolazo-p-kresol.

Kocht man 50 g Benzolazo-p-kresol mit 125 g Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang, so krystallisirt nach dem Erkalten das Acetat in schön orangegelben Nadeln aus, die constant bei 86—87° schmelzen.

Den gleichen Schmelzpunkt fanden H. Goldschmidt und Brubacher²¹⁾, während Noetting und Kohn²²⁾ 67° angeben.

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2301 (1891).

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 353 (1885).

Solche tiefer schmelzende Präparate haben auch wir gelegentlich erhalten und konnten feststellen, dass sie Gemische von Acetat und unverändertem Ausgangsmaterial darstellen, die sich auch durch häufiges Umkrystallisiren nicht zerlegen lassen.

Das Acetat ist unlöslich in verdünntem Alkali. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Natronlauge, verdünnt mit Wasser und leitet Kohlendioxyd in die stark gelbroth gefärbte Flüssigkeit, so erhält man eine Ausfällung von gelbrothen, glänzenden Krystallblättchen, die bei 107° schmelzen und Benzolazo-p-kresol sind. Durch Einwirkung von kaltem alkoholischem Natron wird also die Acetylgruppe abgespaltet.

Bei der Behandlung mit Eisenchlorid in ätherischer Lösung bleibt das Acetat unverändert.

Reductive Spaltung. Man schlämmte 3 g des Acetates (87°) in 100 ccm einer einprocentigen Salmiaklösung auf und kochte unter Zusatz von Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit, was nach ein- bis anderthalbstündigem Erhitzen der Fall war. Durch die Reactionsmasse wurde Wasserdampf geleitet. Im Destillat befanden sich beträchtliche Mengen von *Anilin*, das durch die Farbreaction mit Chlorkalk nachgewiesen wurde.

Nach Verlauf einer Stunde unterbrach man die Destillation und filtrirte vom Zinkstaub ab. Die Lösung färbte sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure hellroth. Hierauf zog man die saure Lösung drei Mal mit Aether aus und erhielt nach dem Verdunsten des Aethers ein Gemisch von farblosen Krystallen und einer röthlichgelben Schmiere. Man nahm in kaltem Methylalkohol auf und liess die Lösung eindunsten. Hierbei schieden sich farblose, perlmutterglänzende Blättchen ab, die bei 110—111° schmolzen und sich als *Acetanilid* erwiesen.

Nun wurde der Methylalkohol auf dem Wasserbade völlig verjagt und der Rückstand, der aus weiteren Mengen Acetanilid und möglicherweise vorhandenen anderen Spaltproducten bestand, mit verdünnter Natronlauge verrieben. Ungelöst blieb

etwas Acetanilid. Die röthlich gefärbte Lösung wurde vorsichtig mit verdünnter Salzsäure gefällt und der ausfallende, zähe, flockige Niederschlag durch Verreiben mit Methylalkohol in ein hellbraunes Pulver verwandelt. Aus Benzol krystallisirte die Substanz in glasglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzp. $155-156^{\circ}$ und war, wie der directe Vergleich lehrte, identisch mit dem *N-Acetat des o-Amido-p-kresols*, das im reinsten Zustande bei $159-160^{\circ}$ schmilzt²³⁾.

Die mit Aether durchgeschüttelte saure Flüssigkeit dampfte man auf ein kleines Volumen ein und fällte durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Natriumsulfit ein weissliches Product, das nach dem Trocknen durch Sublimation in rein weissen Kryställchen erhalten wurde und *freies o-Amido-p-kresol* vom Schmelzp. 135° war.

Sämmtliche vier der Theorie nach zu erwartenden Spaltungsproducte des Azoacetates waren damit isolirt worden.

N_p-Acetyl-benzolhydrazo-p-kresol.

Die Reduction des Acetates (87°) zum Hydrazokörper erfolgte nach der von Goldschmidt und Brubacher²⁴⁾ angegebenen Methode mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung.

Gute Ausbeute lieferte folgende Arbeitsweise, nach der über 1 kg des Azokörpers reducirt wurde:

50 g Benzolazo-p-kresolacetat werden in 900 ccm Alkohol und 100 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und nach dem Abkühlen auf ungefähr 35° in eine etwa $1-1\frac{1}{2}$ Liter fassende, weithalsige Flasche gebracht, deren doppelt durchbohrter Stopfen ein Gasleitungsrohr, sowie einen Trichter mit ganz weitem Ansatz zum Einwerfen des Natriumamalgams trägt.

Man leitet einen ziemlich raschen Strom von Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit und wirft nun in kleinen Portionen während vier bis fünf Stunden Natriumamalgam ein. Im Ganzen kommen 1,5 kg $2\frac{1}{2}$ -pro-

²³⁾ Noetting und Kohn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 361 (1884).

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2304 (1891).

centiges Amalgam zur Verwendung. Gegen Ende der Reaction setzt man zweckmässig etwas Wasser hinzu, wodurch die totale Entfärbung beschleunigt wird. Man giesst hierauf die Flüssigkeit rasch vom Quecksilber ab und fällt nun durch Zusatz von zwei Liter Wasser unter andauerndem Rühren das hydrirte Product aus. Das Absaugen des fast weissen, krystallinischen Pulvers gelingt leicht auf einer grossen Nutsche, worauf man die Substanz mit viel Wasser wäscht und auf Fliesspapier trocknet.

Das so erhaltene Product schmilzt bei 119° . Goldschmidt und Brubacher fanden den Schmelzpunkt etwas höher, nämlich bei 124 — 125° .

Die Ausbeuten schwanken bei dem angegebenen Verfahren zwischen 80 pC. und 90 pC. der Theorie. Der Hydrazokörper krystallisirt in grauweissen, concentrisch gruppirten Nadelchen, deren Spitzen von kleinen, büschelförmig angewachsenen Kryställchen besetzt sind.

Um sein Verhalten gegen verdünntes Alkali zu prüfen, löste man eine kleine Menge des Hydrazoacetates in wenig Alkohol, fällte mit viel Wasser wieder aus und versetzte die entstandene Suspension mit fünfprocentiger Natronlauge. Die schwach gelb gefärbte Lösung liess man sofort durch ein bereit gehaltenes Filter in verdünnte Essigsäure eintropfen und erhielt so eine grauweisse Ausscheidung, die aus unverändertem Hydrazokörper bestand, denn unter dem Mikroskop beobachtete man die charakteristische Krystallform, und der Schmelzpunkt der Substanz, wie ihrer Mischung mit Ausgangsmaterial, lag bei 118° .

Aus diesem Versuche folgt, dass das hydrirte Acetat ohne Veränderung in Alkali löslich ist. Nach wenigen Augenblicken fängt jedoch die Zersetzung an, wie die beginnende Rothfärbung der Lösung zeigt.

Versetzte man eine auf 0° abgekühlte alkoholische Lösung des Körpers tropfenweise mit zehnprocentiger Natronlauge, so entstand eine stark roth gefärbte Lösung, aus der durch Kohlendioxyd ein braunrothes Krystallpulver vom Schmelzp. 94° ge-

fällt wurde. Durch Umkrystallisiren aus einem siedenden Gemisch von Benzol und Ligroin wurden braunrothe Krystallblättchen vom Schmelzp. 104° erhalten, die gemischt mit Benzolazo-p-kresol ($107-109^{\circ}$) bei 104° schmolzen. Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde hieraus das bei 87° schmelzende Benzolazo-p-kresolacetat erhalten.

Das Alkali hat also in alkoholischer Lösung verseifend und oxydirend auf den Hydrazokörper unter Bildung des Benzolazo-p-kresols gewirkt.

Reductive Spaltung. Beim Kochen von 5 g des bei 119° schmelzenden Hydroacetates mit 80 ccm einer einprocentigen Salmiaklösung unter Zusatz von Zinkstaub färbte sich das suspendirte Product zunächst völlig schwarz. Nach etwa einer halben Stunde trat Aufhellung ein und man erhielt eine farblose Lösung. Im Destillat der mit Wasserdampf behandelten Reaktionsmasse konnte kein Anilin nachgewiesen werden.

Nun filtrirte man vom Zinkstaub ab, säuerte die inzwischen schwach gelb gefärbte Flüssigkeit an und schüttelte hierauf drei Mal mit Aether aus. Die wässrige Flüssigkeit wurde alsdann auf dem Wasserbade eingeengt und mit einer kalt gesättigten Auflösung von neutralem Natriumsulfit versetzt. Es schied sich ein dicker Krystallbrei aus, der aus o-Amido-p-kresol vom Schmelzp. 135° bestand.

Die ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Eindunsten ein Product, das sich leicht in Methylalkohol auflöste und daraus in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 113° abschied. Es war reines Acetanilid.

Benzoylirung. Zu einer Auflösung von 2 g Hydrazoacetat in 10 ccm Pyridin, die auf 5° abgekühlt war, setzte man 2 g Benzoylchlorid und liess die Mischung etwa drei Stunden stehen. Beim Eingiessen der rothgefärbten Lösung in einprocentige Schwefelsäure schied sich ein gelbes, klebriges Oel aus, das am nächsten Tage noch nicht erstarrt war. Es wurde mehrere Male mit Methylalkohol verrieben und das erhaltene grauweisse Pulver nach dem Absaugen aus Methylalkohol umkrystallisirt.

So erhielt man glasglänzende, prismatische Nadeln, die bei $141,5^{\circ}$ schmolzen und identisch waren mit dem durch Acetylierung des Benzolhydrazo-p-kresolbenzoats gewonnenen Körper vom Schmelzp. 143° .

Oxydation des N β -Acetyl-benzolhydrazo-p-kresols.

Nebenproduct von unbekannter Constitution.

Je 100 g Hydrazoacetat löste man in vier Liter Aether, filtrirte von Verunreinigungen ab und setzte hierauf unter heftigem Rühren zu der auf 5° abgekühlten Flüssigkeit eine ätherische Lösung von 200 g Eisenchlorid hinzu. Die anfangs schwach gelbe Flüssigkeit färbte sich sofort tief dunkelroth. Die Reaktionsmasse wurde über Nacht sich selbst überlassen und am anderen Tage eingedunstet. Es hinterblieb ein dickes, schwarzes Oel, das mit fünfprocentiger Schwefelsäure und Eisstücken so lange verrieben wurde, bis es zu einer bröckeligen, völlig schwarzen Masse erstarrt war. Aus neun solcher Portionen erhielt man etwa 700 g dieses Productes. Nachdem es lufttrocken geworden war, wurde es in Portionen von 200 g in einem grossen Soxhlet'schen Apparate mit Aether ausgezogen. Das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Oel jeder einzelnen Extraction löste man in einem Liter siedendem Benzol und schüttelte nach dem Erkalten die Lösung mit sechs Liter dreiprocentiger Natronlauge.

Nach dem Abdestilliren der benzolischen Lösung hinterblieb in vortrefflicher Ausbeute reines Acetyl-benzolazo-p-kresol vom Schmelzp. 87° , das bei weitem das Hauptproduct der Reaction darstellt.

In die Natronlauge ging ein Nebenproduct der Oxydation hinein, das die Lösung bläulich roth färbte. Durch Kohlendioxyd wurde es aus der mit Eis gekühlten Lösung in rothen Flocken ausgefällt, die darauf mehrfach aus siedendem Ligroin oder, bei grösseren Mengen, besser aus Methylalkohol umkrystallisirt wurden. Auf diese Weise sind etwa 30 g des

Körpers erhalten worden, was einer Ausbeute von 3 pC. des angewandten Materials entspricht.

Die Substanz krystallisirt in kupferrothen, büschelförmig verwachsenen, dünnen Nadeln oder kleinen Blättchen mit Perlmutterglanz. Von den meisten Mitteln wird sie leicht aufgenommen, jedoch von Ligroin und Petroläther nur schwierig. In verdünnter Natronlauge löst sie sich spielend auf und konnte auch nach fünfmonatigem Stehen aus dieser Lösung unverändert zurückgewonnen werden. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist charakteristisch malvenblau gefärbt, eine Eigenschaft, an der man am besten die Reinheit der Substanz erkennt, denn so lange ihr noch Azokörper beigemischt ist, löst sie sich mit braunrother oder rein brauner Farbe in der Säure auf.

Der Körper schmilzt bei 87° , worauf er wieder erstarrt, um erst bei $185-187^{\circ}$ zum zweiten Male zu schmelzen. Erhitzt man ihn längere Zeit auf 140° , so verschwindet die Fähigkeit, bei 87° zu schmelzen. Eine in Betracht kommende Gewichtsabnahme war mit dieser Veränderung nicht verbunden, denn die Substanz verlor dabei nur etwa 1 pC. ihres Gewichtes. Auch wurden bei den Analysen der nur im Vacuum getrockneten — Analyse I und III — und der längere Zeit auf 150° erhitzten Substanz — Analyse II und IV — im Wesentlichen die gleichen Werthe gefunden.

- I. 0,2012 g gaben 0,5250 CO_2 und 0,1038 H_2O .
 II. 0,2007 g „ 0,5239 CO_2 „ 0,1108 H_2O .
 III. 0,1196 g „ 13,3 ccm Stickgas bei 22° und 763 mm Druck.
 IV. 0,1147 g „ 12,8 ccm Stickgas „ 21° „ 760 mm Druck.

	Gefunden	
C	71,2	71,2
H	5,7	6,2
N	12,7	12,7

0,1419 g in 15 g p-Dibrombenzol: $0,276^{\circ}$ Gefrierpunktserniedrigung.

	Gefunden
Molgew.	425

Um eine *Benzoylverbindung* des Körpers zu erhalten, kochte man ihn in ätherischer Lösung mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine dunkel gefärbte, schmierige Masse, die durch vorsichtiges Verreiben mit Methylalkohol, Natronlauge und Eisstückchen in ein hellgelbes, bei 172° schmelzendes Pulver verwandelt wurde. Aus siedendem Ligroin erhielt man den Körper in hellgelben, flachen Prismen und Tafeln vom constanten Schmelzpt. 174° bis 176° . Die Verbindung war unlöslich in Natronlauge und löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe.

0,1621 g gaben 0,4426 CO_2 und 0,0758 H_2O .

0,1904 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

Gefunden

C 74,5

H 5,2

N 7,6

0,1620 g in 15 g p-Dibrombenzol: $0,277^{\circ}$ Gefrierpunktserniedrigung.

Gefunden

Molgew. 478

Durch vorsichtige Behandlung der gelb gefärbten alkoholischen Lösung des Benzoats mit Zinkstaub und Essigsäure entfärbte sich die Flüssigkeit, und auf Zusatz von Wasser fiel aus dem Filtrat das *Reductionsproduct* als weisse Substanz aus, die aus verdünntem Methylalkohol in glasglänzenden, dünnen Nadeln vom Schmelzpt. $171,5$ — 172° krystallisirte. Eine Probe, die aus benzolischer Lösung durch Ligroin ausgespritzt wurde, bildete feine, verfilzte Naden und schmolz bei 172 — 173° .

Der Körper ist sehr leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Benzol, schwerer in Ligroin und Petroläther.

0,2474 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 12° und 754 mm Druck.

Gefunden

N 6,1

0,1523 g in 15 g p-Dibrombenzol: $0,263^{\circ}$ Gefrierpunktserniedrigung.

Gefunden

Molgew. 479 485

Die vorstehenden Daten und die Eigenschaften der Verbindungen bieten noch keinen genügend sicheren Grund zur Aufstellung bestimmter Formeln; wir haben die Untersuchung des rothen Körpers abgebrochen, sobald mit Sicherheit feststand, dass er ein wesentlich höheres Molekulargewicht besitzt als die Ausgangssubstanz und daher für die Zwecke dieser Arbeit nicht unmittelbar in Betracht kommt.

Benzoyl-benzolazo- α -naphtol.

Mc. Pherson²⁵⁾ stellte diesen Körper dar durch Einwirkung von Benzoylchlorid in der Kälte auf eine alkoholische Lösung, die das bei 138° schmelzende β -Benzolazo- α -naphtol und ein Mol. Natriumäthylat enthielt. Das so erhaltene Benzoat wurde aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt und bildete gelbe Nadeln vom Schmelzp. 191°.

H. Goldschmidt und Löw-Beer²⁶⁾ erhielten die Verbindung durch Kochen des Azokörpers mit Benzoylchlorid. Die orangegelben Nadeln ihres Präparates schmolzen gleichfalls bei 191°.

Vergleichende Versuche ergaben uns, dass sich für die Darstellung des Körpers die „Pyridinmethode“ am meisten empfiehlt.

20 g β -Benzolazo- α -naphtol werden in 100 ccm Pyridin gelöst und bei 0° mit 15 g Benzoylchlorid versetzt. Hierauf lässt man die Mischung bei Zimmertemperatur stehen, worauf bald die Ausscheidung dunkelrother Krystalle aus der ebenso gefärbten Lösung beginnt. Nach Verlauf von drei Stunden saugt man das Product ab und wäscht so lange mit Methylalkohol nach, bis dieser völlig ungefärbt abläuft.

Man gewinnt auf diese Weise das Benzoat in prachtvoll rubinrothen, derben Prismen und Rhomben, die, langsam erhitzt, bei 188—189°, rasch erhitzt gegen 191° schmelzen; Umkrystallisiren aus siedendem Benzol oder Eisessig ändert an

²⁵⁾ Amer. chem. Journ. **22**, 380 (1899).

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1098 (1905).

dem Schmelzpunkte nichts. In kaltem Methylalkohol und Ligroin ist der Körper unlöslich; sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Pyridin, etwas leichter in Benzol und Eisessig.

0,2016 g gaben 0,5771 CO₂ und 0,0923 H₂O.

0,2241 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 14° und 752 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₃ H ₁₆ O ₂ N ₂	
C	78,4	78,1
H	4,5	5,1
N	8,0	8,0

Da das Präparat in seinem Aussehen völlig verschieden erschien von den Producten, die nach der Arbeitsweise von Mc. Pherson und Goldschmidt entstanden, und auch etwas abweichende Löslichkeitsverhältnisse zeigte, war es nicht ausgeschlossen, dass zwei isomere Verbindungen vorlagen. Wegen der Wichtigkeit dieser Frage sind Krystalle der verschiedenen Präparate einer krystallographischen Untersuchung durch Herrn Professor Deecke unterzogen worden. Der Befund war folgender:

„Die dunkelrubinrothen, schwer löslichen Prismen sind in dünneren Exemplaren rothgelb und erscheinen im auffallenden Lichte scharlachroth. Die kleineren Krystalle zeigen eine Basis und eine Pyramide. Die Basis hat rhombischen Querschnitt und einen Kantenwinkel von 104°. Auf ihr steht die spitze Bisectrix senkrecht, so dass man das Axenbild eines zweiaxigen Krystalles mit grossem Axenwinkel erhält. Axenebene ist das Makropinakoid. Dünne Krystalle zeigen deutlichen Pleochroismus mit schwacher Absorption parallel der *b*-Axe und kräftigere Absorption parallel der *a*-Axe, so dass dunkelgelbe Töne entstehen.

„Die gelben oder orangefarbenen Krystalle stellen sich als spindelförmige, sehr dünne Blättchen dar. Die Winkel der Spindel, soweit sie bei der Rundung messbar sind, betragen 32°. Senkrecht zur Längsaxe tritt ausgesprochene Spaltung auf, wodurch die Spindeln abgebrochen erscheinen. Der Pleochroismus ist deutlich und zwar ist die Absorption senkrecht zur Längsaxe stärker, parallel derselben schwächer. Soweit sich constatiren lässt, ist überall gerade Auslöschung. Das Axenbild war auf der grossen Fläche der Krystalle ebenfalls, aber nicht so scharf wie an den rothen Krystallen zu erkennen.

„Im Allgemeinen spricht nichts dagegen, dass die beiden Substanzen identisch sind.“

Diese Thatsache wird noch weiter dadurch bestätigt, dass der Schmelzpunkt eines Gemisches von gelben und rothen Krystallen keine Erniedrigung aufweist. Auch die durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig erhaltenen hydrirten Producte verhalten sich völlig gleich, so dass an der Identität der beiden, in ihrem Aussehen so verschiedenen Substanzen nicht zu zweifeln ist.

Reductive Spaltung. Zu einer siedenden Lösung von 2 g des Benzoyl- β -benzolato- α -naphthols in Eisessig gab man in kleinen Portionen Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit. Wasserzusatz erzeugte eine schwarzrothe, krümelige Ausfällung, von der eine Probe aus Eisessig in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 191° krystallisirte.

Beim Verreiben einer anderen Probe des schwarzrothen Productes mit Natronlauge entstand eine Schmiere; doch liess die mit Mühe aus dieser Masse durch Absaugen gewonnene schwach gelb gefärbte Lösung auf Zusatz von verdünnter Essigsäure eine rein weisse Substanz ausfallen. Aus Eisessig erhielt man glasglänzende, spitzwinkelige Blättchen, die gleichfalls bei 191° schmelzen, und mit den direct gewonnenen identisch waren.

0,1590 g gaben 7,5 ccm Stickgas bei 21° und 765 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{18}O_2N$	
N	5,3	5,4

Analysen und Eigenschaften erwiesen, dass dieser Körper identisch mit dem von uns zum Vergleiche dargestellten *N-Benzoyl- β -amido- α -naphthol* ist, das den gleichen Schmelzpunkt besitzt.

In den schwarzen Rückständen, die unlöslich in Natronlauge waren, konnte Benzanilid nicht nachgewiesen werden²⁷⁾. Hingegen enthielt die essigsäure Lauge, die bei der Ausfällung des festen Reactionsproductes erhalten wurden, Anilin.

²⁷⁾ Ist inzwischen geschehen (vergl. Einleitung).

O-Benzoyl- β -benzolhydrazo- α -naphtol.

Nach den Versuchen von Goldschmidt und Löw-Beer²⁸⁾ erhält man den Hydrazokörper durch Reduction einer kalten alkoholisch-essigsauen Lösung des Azobenzoats mit Zinkstaub. Das mit Wasser ausgefällte hydrirte Product schmilzt bei 170° und ist ziemlich schwer löslich in Alkohol. Um den schon gebildeten Hydrazokörper bis zur vollendeten Reduction des Azobenzoates in Lösung zu erhalten, ist man daher genöthigt, entweder sehr viel Alkohol zu verwenden, oder aber die Reduction in der Siedehitze ausführen.

Erstere Methode ist bei Verarbeitung grösserer Mengen unbequem, letztere liefert kein reines Product. Wir haben es daher vorgezogen, wie bei dem entsprechenden Benzolderivat, auch hier in einer Lösung vom Essigester zu arbeiten.

Man löst 5 g des Benzöats vom Schmelzp. 191° in einer Mischung von 20 g Eisessig und 180 g Essigester in der Siedehitze auf, kühlt hierauf bis zur eben beginnenden Krystallisation ab und wirft nun in kurzen Zwischenräumen kleine Portionen Zinkstaub in die Lösung. Diese entfärbt sich sehr rasch. Nach dem Abfiltriren der schwachgelben Lösung vom Zinkstaub bläst man das Lösungsmittel ab und erhält so 2—2,5 g des Hydrazokörpers in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln, die ohne weitere Reinigung, rasch erhitzt, bei 167° unter Rothfärbung schmelzen.

Die Absicht, auch von diesem Hydrazokörper Acylderivate herzustellen und deren Eigenschaften und Spaltungsproducte zu studiren, wurde durch die grosse Neigung der Verbindung, sich zu oxydiren, vorläufig vereitelt.

Setzte man zu einer Aufschlämmung des Hydrazokörpers in Alkohol concentrirte Salzsäure, so trat in der Hauptsache nicht die erwartete Umlagerung in ein Benzidinderivat ein, sondern es entstand bald eine rubinrothe Lösung, aus der das

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1112 (1905).

ursprüngliche Azobenzoat vom Schmelzp. 190° auskrystallisirte. Acyilirungsversuche durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Anisoylchlorid auf den Hydrazokörper verliefen gleichfalls nicht in gewünschter Weise, da auch bei ihnen als Endproduct das bei 190° schmelzende Benzoat durch Oxydation gebildet wurde.

Bei dem Versuche zur Anisoylirung wurde das angewandte Anissäurechlorid in Form von Anissäureanhydrid vom Schmelzpunkt $99\text{--}100^{\circ}$ ²⁹⁾ zurückgewonnen.

Bei dem Benzoyl-benzolhydrazo-p-kresol gelang es, wie oben beschrieben, eine Spaltung des Moleküls durch Kochen mit Eisessig zu erzielen. Auch dieses Verfahren versagte hier, denn das Hydrazobenzoat (170°) oxydirte sich schon beim Erwärmen in Eisessiglösung glatt zum Azobenzoat 190° .

Ebenso trat Oxydation ein, wenn der Körper mit concentrirter Schwefelsäure angerieben oder in kaltem Pyridin gelöst über Nacht stehen blieb.

Die farblose Lösung des Hydrazokörpers in Eisessig färbt sich auf Zusatz überschüssiger fünfprocentiger Natronlauge tieferroth. Digerirt man das Gemisch wenige Minuten auf dem Wasserbade und säuert hierauf mit verdünnter Mineralsäure an, so fällt das β -Benzolazo- α -naphtol vom Schmelzp. 137° in rubinrothen Blättchen aus. Die Oxydation ist also in diesem Falle mit einer Verseifung verbunden.

O-Acetyl- β -benzolazo- α -naphtol.

Das zuerst von Meldola und Hanes (a. a. O.) dargestellte Acetylderivat vom Schmelzp. $120\text{--}121^{\circ}$ konnte auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden.

Liess man berechnete Mengen von β -Naphtochinon und as. Acetylphenylhydrazin in Eisessiglösung auf einander einwirken, so schieden sich bald gelbbraune Krystalle ab, deren Menge durch Zusatz von Wasser vermehrt wurde. Das abgesaugte und getrocknete Product krystallisirte

²⁹⁾ Pisani, diese Annalen **102**, 284 (1857).

aus Ligroin in hellgelben, flachen, diamantglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 120—121°.

Ausgezeichnete Resultate lieferte auch hier die „Pyridinmethode“.

Beispielsweise versetzte man eine Auflösung von 1,3 g β -Benzolazo- α -naphthol in 14 ccm Pyridin mit 0,8 g Acetylchlorid und liess das Gemisch drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das durch Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure gewonnene Reactionsproduct krystallisirte aus Methylalkohol in schön orangegelben, verfilzten Nadeln, die bei 120° bis 121° schmolzen. Die Menge des reinen Körpers betrug 1,35 g.

Bei einem anderen Versuche wurden aus 13 g Azokörper 12 g reines Acetat gewonnen.

Ueber das Ergebniss einiger vorläufiger Versuche über die Reduction dieses Acetats ist bereits im allgemeinen Theile das Nöthige gesagt worden.

Erwähnt seien zum Schlusse noch einige *Acylderivate* des 2-Amido-1-naphthols, die wir dargestellt haben, um die bei der reductiven Spaltung der Benzolazonaphtholverbindungen zu erwartenden Spaltungsproducte leichter identificiren zu können.

Das *O,N*-Diacetat und das *N*-Acetat wurden in ähnlicher Weise gewonnen, wie es in der inzwischen erschienenen Arbeit von Grandmongin³⁰⁾ beschrieben ist. Die Eigenschaften unserer Präparate stimmen mit den Angaben jenes Chemikers im Wesentlichen überein; die Schmelzpunkte fanden wir um eine Kleinigkeit höher: Diacetat 129,5—130° statt 128—129°; Monoacetat 117,5° statt 116°.

Aus dem *N*-Acetat wurde nach der Schotten-Baumannschen Methode dessen *O*-Benzoat dargestellt. Dieser gemischte Ester krystallisirt aus Methylalkohol oder Benzol in verfilzten, farblosen Nadeln und schmilzt bei 185°.

Durch zehn Minuten langes Erwärmen des Amidonaphthols mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade entstand ein rothgelbes Oel, das beim Schütteln mit Natronlauge erstarrte und das *O,N*-Dibenzoat darstellte.

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 2496 (1907).

Feine, seideglänzende, concentrisch verwachsene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 180—180,5°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin.

0,3677 g gaben 12,2 ccm feuchtes Stickgas bei 16° und 759 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{24}H_{17}O_3N$	
N	3,8	3,9

Partielle Verseifung durch Natronlauge führt zu dem bereits oben beschriebenen *N-Monobenzoat* vom Schmelzp. 191°.

(Geschlossen den 28. März 1908.)