Berechnet für

Zur weiteren Untersuchung dieser Säure fehlte es uns an Material.

Nach diesen Versuchen kann es wohl als bewiesen angesehen werden, dass der neutrale Körper ein ungesättigtes Dilacton ist.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.

Ueber die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen.

[Erste Abhandlung.]

Ueber die Constitution der sogenannten Chinonmonosemicarbazone;

von *W. Borsche.*

(Eingelaufen am 18. April 1904.)

Als Material für die experimentelle Untersuchung der Tautomerieerscheinungen haben lange Zeit hindurch überwiegend Verbindungen vom Typus des Acetessigesters gedient. Neuerdings ist jedoch, vor allem durch die Arbeiten von Hantzsch¹⁾, die Aufmerksamkeit der Chemiker, die sich mit dem Studium dieses Phänomens beschäftigen, auf eine andere Gruppe von Körpern gelenkt worden: auf die aromatischen Diazoverbindungen und verwandte Substanzen. Dadurch hat auch die Beantwortung einer seit Jahren viel umstrittenen Frage, der Frage nach der

¹⁾ Vergl. Hantzsch, Die Diazoverbindungen (Ahrens'sche Sammlung chemisch-technischer Vorträge VIII, 1/2).

Constitution der Oxyazoverbindungen, wieder actuelles Interesse gewonnen.

In der ersten Zeit nach der Entdeckung der Oxyazoverbindungen²⁾ nahm man bekanntlich an, dass sie wirklich die ihrem Namen entsprechende Constitution besäßen und Hydroxylderivate der Azokohlenwasserstoffe wären. Man berief sich dabei zunächst auf die Bildung dieser Körper aus den Phenolen durch „Kuppelung“ mit diazotirten Anilinen³⁾, dann auf die von Kimich aufgefundenene Thatsache, dass p-Oxyazobenzol auch durch Vereinigung von „p-Nitrosophenol“ und Anilin gewonnen werden kann⁴⁾. Diese letztere Beobachtung erschien aber in ganz anderem Lichte, als Goldschmidt nachwies, dass die bisher als Nitrosophenol,

betrachtete Substanz in Wirklichkeit gar kein Phenol, sondern Benzochinonmonoxim,

ist⁵⁾. Im Verein mit den Versuchen von Zincke⁶⁾, dem es gelang, aus α -Naphtochinon und Phenylhydrazin Benzolazo- α -naphthol zu gewinnen, liess sie nunmehr vermuthen, dass die p-Oxyazoverbindungen keine Benzolazophenole,

²⁾ Griess, diese Annalen **137**, 84 (1866).

³⁾ Kekulé und Hidegh, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 234 (1870).

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1027 (1875).

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 213 (1884).

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 3026 (1884).

sondern die den Chinonoximen entsprechenden Chinonhydrazone,

wären, oder wenigstens im Sinne beider Formeln reagiren könnten.

Es wurden alsbald von verschiedenen Seiten Versuche angestellt, die zwischen diesen Möglichkeiten entscheiden sollten, und man hat aus den dabei erhaltenen Resultaten vielfach geschlossen, dass *alle* freien Oxyazoverbindungen als Chinonhydrazone aufzufassen seien. Soweit die o-Oxyazoverbindungen in Frage kommen, lässt sich in der That nach dem augenblicklichen Stande unserer Kenntnisse gegen diese Auffassung nichts einwenden. Dagegen liegt meines Erachtens auch heute noch kein einziger *zwingender* Grund vor, von der ursprünglichen Formulirung der p-Oxyazoverbindungen abzugehen, wie es in letzter Zeit namentlich von Möhlau und von Hantzsch vorgeschlagen ist ⁷⁾.

⁷⁾ Inzwischen ist von Jacobson und Hönigsberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4093 (1902), auch das bisher vergeblich gesuchte m-Oxyazobenzol dargestellt und in seinem Verhalten eingehend mit o- und p-Oxyazobenzol verglichen worden. Die Folgerungen bezüglich der Constitution der p-Oxyazokörper, die Jacobson und Hönigsberger aus diesem Vergleiche ableiten, stimmen durchaus mit denen überein, zu denen ich auf Grund der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche gelangt bin.

Möhlau beruft sich auf die Fähigkeit der p-Oxyazokörper, mit Tetramethyldiamidobenzhydrol unter Wasseraustritt zu Triphenylmethanderivaten zusammenzutreten⁸⁾, da nach ihm nur p-Chinone und p-chinoide Verbindungen in dieser Weise reagieren. Wie mir scheint, ist indessen der Beweis hierfür noch nicht mit genügender Schärfe erbracht worden. Und selbst dann könnte man aus der Reactionsfähigkeit der p-Oxyazokörper gegen Tetramethyldiamidobenzhydrol doch nur schliessen, dass sie unter den angewandten Bedingungen p-chinoïd reagieren *können*, nicht aber, dass sie überhaupt als p-Chinonderivate angesehen werden *müssen*.

Gewichtiger sind die Thatsachen, die Hantzsch⁹⁾ als Be-
weise für die chinoïde Constitution der p-Oxyazokörper anführt. Er beruft sich vor allem auf die schwach basischen Eigenschaften mancher Oxyazokörper und auf das Verhalten des p-Oxyazobenzols bei der Salzbildung mit Basen. Letzteres bestimmt ihn, die freie Verbindung als Chinonphenylhydrazon (I), das Natriumsalz dagegen als Benzolazophenolnatrium (II) anzusehen:

und *alle* Oxyazokörper zu den Pseudosäuren zu rechnen. Ich kann aber vorläufig beide Gründe nicht als beweisend für seine Ansicht anerkennen.

Die Constitution, die Hantzsch den besonders von Hewitt¹⁰⁾ untersuchten Verbindungen mancher substituierter p-Oxyazokörper mit starken Mineralsäuren zuschreibt:

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2858 (1900).

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3089 (1890).

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2114 (1898).

— vom Benzolazophenol selbst sind keine derartigen „Salze“ bekannt —, ist nämlich nicht nur unsicher, sondern in mancher Beziehung sogar unwahrscheinlich. Gegen obige Constitution spricht, dass auch die Alkyläther der *p*-Oxyazobenzole, bei denen eine Umlagerung in die Hydrazonform ausgeschlossen ist, z. B.

solche „Salze“ geben, und dass analoge Derivate der *o*-Oxyazoverbindungen, denen doch mit viel grösserer Berechtigung die Hydrazonform beigelegt wird, nicht haben gewonnen werden können.

Ebensowenig kann ich das bisher vorliegende experimentelle Material, auf welches hin Hantzsch die Oxyazokörper als Pseudosäuren anspricht, als ausschlaggebend ansehen, da es nicht sehr umfangreich und wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die seiner Gewinnung entgegenstanden, vielleicht auch nicht unbedingt zuverlässig ist.

Während also für eine chinoide Constitution der *p*-Oxyazobenzole bisher gar keine, für Tautomerieerscheinungen in dieser Richtung nur sehr unsichere Beweise erbracht worden sind, kennt man zahlreiche Thatsachen, die für die Richtigkeit der ursprünglichen Formulierung derselben sprechen. Erstlich sind alle ihre Derivate, in denen das „bewegliche“ Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder Radical ersetzt ist, am

Sauerstoff substituirt, leiten sich also unzweifelhaft von der Phenolform ab. Es ist ferner noch nie gelungen, in den freien Oxyazokörpern die Gegenwart von Carbonyl mit einem der dazu gebräuchlichen Reagentien, mit denen z. B. Chinonoxim so glatt reagirt, nachzuweisen. Und endlich haben alle Versuche mit ihnen, die auf Grund der modernen Anschauungen über das Wesen der Tautomerieerscheinungen und ihren Zusammenhang mit Dissociationsphänomenen in nichtdissociirenden Lösungsmitteln angestellt sind, Resultate geliefert, die nur durch die alte Auffassung, die in den fraglichen Substanzen Phenole sieht, erklärt werden können.

Wenn man also im Hinblick auf die citirten Untersuchungen von Möhlau und Hantzsch auch Bedenken tragen mag, diese Auffassung als allein zutreffend zu betrachten, muss man meiner Meinung nach doch zugeben, dass bei den bis jetzt bekannten p-Oxyazokörpern die Phenolform die bei weitem begünstigtere Configuration darstellt: die **p-Oxyazokörper gehören vielleicht zu den tautomer reagirenden Substanzen; aber ihre Tautomerie ist keine Allelotropie, sondern eine Pseudomerie¹¹⁾.**

Es schien mir nun möglich, dass die Fähigkeit der p-Oxyazokörper, tautomer zu reagiren, abhängig wäre von der Natur des Radicals, das mit der Gruppe

verbunden ist, und dass sie deutlicher hervortreten würde, wenn die Azogruppe —N=N— nicht mit zwei gleichartigen Resten verknüpft wäre, wie in den Hydroxyderivaten des Azobenzols, sondern mit zwei verschiedenen, auf der einen Seite mit Oxy-

¹¹⁾ Vergl. Knorr, diese Annalen **306**, 344 (1899).

phenyl, auf der anderen mit einem beliebigen nicht aromatischen Radical.

Azokörper, resp. die ihnen isomeren Chinonhydrazone, die dieser Anforderung genügen, entstehen, wenn man primäre Säurehydrazide mit Chinonen condensirt:

Derartige Verbindungen sind zuerst von Thiele und Barlow¹²⁾ aus Chinonen und Semicarbazid,

dargestellt, aber nicht näher auf ihre Constitution untersucht worden, vermuthlich, weil sie schwer in grösseren Quantitäten zu beschaffen und ziemlich unbeständig sind. Analog gebaute, aber viel weniger empfindliche Verbindungen werden, wie ich fand, erhalten, wenn man an Stelle des Carbaminsäurehydrazids das *Hydrazid der Phenylcarbaminsäure*,

anwendet, das sich nach einem von mir ausgearbeiteten Verfahren, das ich an anderer Stelle beschreiben werde, leicht in der erforderlichen Menge gewinnen lässt¹³⁾. Ich habe zunächst das Product, das aus Benzochinon und Phenylcarbaminsäurehydrazid entsteht, eingehend untersucht, sodann, zusammen mit Herrn T. Zeller, auch die entsprechenden Verbindungen aus Toluchinon, Thymochinon und den beiden Naphtochinonen dargestellt und studirt. Ueber die Beobachtungen, die wir dabei machten, soll in Folgendem berichtet werden.

Chinonphenylcarbaminsäurehydrazon (4-Oxybenzolazoformanilid),

¹²⁾ Diese Annalen **302**, 311 (1898).

¹³⁾ Wie Semicarbazid und Phenylsemicarbazid condensiren sich auch andere primäre Säurehydrazide mit Chinonen, Chinonoximen u. s. w. zu Hydrazonen resp. Azoverbindungen. Ich hoffe bald Näheres darüber mittheilen zu können.

bildet sich sehr glatt, wenn man Benzochinon und salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid unter Beobachtung gewisser, im experimentellen Theile dieser Arbeit näher angegebener Bedingungen mit einander in Reaction treten lässt.

Um zunächst festzustellen, ob das so gewonnene Condensationsproduct in der That noch als Chinonderivat zu reagiren vermag, unterwarf ich es der Einwirkung verschiedener Reagentien, deren man sich zum Nachweis der Gruppe

zu bedienen pflegt. Dabei beobachtete ich Folgendes:

Salzsaures Hydroxylamin reagirte nicht in der gewünschten Weise, wie auch immer die Versuchsbedingungen gewählt wurden. In der Kälte trat auch bei mehrtägigem Stehen keine merkbare Umsetzung ein. Bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgte zwar eine solche, aber sie verlief complicirt und führte grossentheils zu undefinirbaren Producten. Ausser diesen wurde nur etwas *Chinondiphenyldisemicarbazon*,

erhalten. Das Ausgangsmaterial war also partiell unter Abspaltung von Phenylcarbaminsäurehydrazid zersetzt worden. Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon,

das aus Chinonoxim und salzsaurem Phenylsemicarbazid leicht erhalten werden kann, war nicht entstanden.

Gegen Phenylhydrazin und gegen Carbaminsäurehydrazide verhält sich Chinonphenylsemicarbazon dagegen wie ein wahres Chinonderivat¹⁴⁾.

Phenylhydrazin wirkt auf Chinone der Benzolreihe bekanntlich reducierend. Es verwandelt sie, indem es selbst zu Benzol oxydirt wird, in Hydrochinone:

Das Gleiche geschieht auch im vorliegenden Falle. Wenn man die tiefrothe, alkoholische Lösung des Phenylsemicarbazons mit Phenylhydrazin versetzt, entfärbt sie sich bald unter Gasentwicklung und scheidet reichlich *Phenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazid* ab:

Mit *salzsaurem Semicarbazid* oder *Phenylsemicarbazid* reagirt Chinonphenylsemicarbazon schon bei Zimmertemperatur, schneller und vollständiger beim Erwärmen. Es entstehen die entsprechenden *Dicondensationsproducte*, die sich äusserlich und in ihren Eigenschaften kaum vom nicht phenylirten Chinon-disemicarbazon unterscheiden.

Es war nun weiter zu ermitteln, ob und wie weit das Chinonmonophenylsemicarbazon fähig sei, auch in der desmotropisomeren Form, als Azophenol, zu reagiren.

Ein Beweis für diese Fähigkeit könnte man vor allem in dem Umstande finden, dass es sich leicht und ohne eine tiefergehende Veränderung zu erleiden, in verdünnter Alkalilauge löst. Allein das lässt sich auch erklären, indem man annimmt, das in nebenstehender Formel mit einem * bezeichnete Imidwasserstoffatom,

¹⁴⁾ Vergl. darüber jedoch auch Seite 160.

sei durch den Einfluss der beiden benachbarten Doppelbindungen

acidificirt worden. Derartiges habe ich in der That beim *Benzoylchinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon*,

beobachtet. Obgleich es kein Hydroxyl enthält, löst es sich glatt in alkoholischem Alkali und wird durch Säuren aus der Lösung unverändert wieder abgeschieden. Aus dem schwach sauren Charakter der Chinonsemicarbazone lässt sich also kein Rückschluss auf ihre Constitution ziehen.

Meine Bemühungen, die Gegenwart eines Hydroxyls im Chinonphenylsemicarbazon durch *Phenylisocyanat* nachzuweisen, waren vergeblich. Auch bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre trat keine Reaction zwischen beiden Körpern ein.

Ich habe deswegen nach anderen Reactionen gesucht, um den Uebergang des Chinonphenylcarbaminsäurehydrazons in die Oxyazoform festzustellen und es zunächst *in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat bromirt*. Ich erhielt so ein schön krystallisirendes Product, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$ entsprach. Demnach waren im Molekül des Ausgangsmaterials $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ zwei Wasserstoffatome durch Brom substituirt; die Reaction war genau wie beim p-Oxyazo-

benzol verlaufen, das Hewitt¹⁵⁾, in derselben Weise arbeitend, glatt in *p*-Benzolazo-*o,o*-dibromphenol,

überführen konnte. Die neue Verbindung muss also folgendermassen constituirt sein:

Hätte die Verbindung $C_{13}H_{11}O_2N_3$ nämlich als Chinonhydrazon reagirt, so wäre das Halogen, da aromatische Basen leichter substituiert werden als Chinone, in den Anilinrest getreten. Die Reaction wäre nicht bei der Bildung eines dihalogenirten Körpers stehen geblieben, sondern hätte zu dem Tribromderivat,

geführt.

Um die Constitution der Substanz $C_{13}H_9O_2N_3Br_2$ auch direct zu beweisen, versuchte ich, sie aus salzsaurem Phenylsemicarbazid und 2,6-Dibromchinon,

¹⁵⁾ Die bisher bekannten *p*-Oxyazoverbindungen liefern unter denselben Bedingungen leicht Urethane:

Goldschmidt und Rosell, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 487 (1890).

zu synthetisiren. Allein die Reaction zwischen beiden verlief anders, als ich erwartet hatte. Das Dibromchinon wirkte oxydirend auf das Hydrazid, und unter Gasentwicklung schied sich ein dunkelgefärbtes, nicht krystallisirendes Product ab, das von meiner Dibromverbindung in jeder Beziehung verschieden war¹⁶⁾.

Das erstrebte Ziel lässt sich jedoch auf anderem Wege erreichen, nämlich, indem man das Bromirungsproduct durch Erwärmen mit Alkalilauge zerlegt. Es zerfällt dann in Kohlensäure, Stickstoff, Anilin und *2,6-Dibromphenol* im Sinne folgender Gleichung:

Allerdings verläuft die Spaltung des 4-Oxy-3,5-dibrombenzolzazoformanilids durch Alkali nicht besonders glatt. Ich habe deswegen die nicht phenylirte Verbindung, *4-Oxy-3,5-dibrombenzolzazoformamid*,

die durch Bromiren des gewöhnlichen „Chinonsemicarbazons“ gewonnen wird und viel empfindlicher gegen Alkali ist, der gleichen Behandlung unterworfen und daraus leicht *2,6-Dibromphenol* in der für Identificirung und Analyse erforderlichen Menge erhalten.

Sehr charakteristisch verläuft ferner die *Einwirkung von Benzolsulfinsäure* auf Chinonphenylsemicarbazon. Wenn man eine Lösung des Hydrazons mit einem Ueberschusse von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{H}$

¹⁶⁾ Monohalogenirte Chinone condensiren sich dagegen in normaler Weise mit Säurehydraziden; vergl. Seite 162 ff.

stehen lässt, verschwindet die Farbe der Lösung sehr rasch. Gleichzeitig scheiden sich reichlich Krystallnadeln ab, die gemäss der Formel $C_{19}H_{17}O_4N_3S$ zusammengesetzt sind. Die neue Substanz ist also durch Vereinigung gleicher Moleküle $C_{13}H_{11}O_2N_3$ und $C_6H_6O_2S$ entstanden.

Diese Vereinigung konnte in zweifacher Weise vor sich gegangen sein. Entweder war die Verbindung $C_{13}H_{11}O_2N_3$ als Chinon mit der Sulfinsäure zu *Phenylcarbaminsäure-4-oxy-3-phenylsulfonphenylhydrazid*,

zusammengetreten, in derselben Weise, wie sich Benzochinon nach Hinsberg's Beobachtungen damit zu *1,4-Dioxydiphenylsulfon*,

vereinigt¹⁷⁾. Oder sie hatte als Oxyazokörper reagiert und ein *Additionsproduct* von der Art gebildet, wie sie zuerst von Hantzsch aus manchen Diazo- und Azokörpern durch Anlagerung von Sulfinsäuren an die Stickstoffdoppelbindung dargestellt worden sind¹⁸⁾. Im ersteren Falle musste sich der Körper $C_{19}H_{17}O_4N_3S$ zu dem zugehörigen Chinonhydrazon, $C_{19}H_{15}O_4N_3S$, resp. zu der desmotropisomeren Oxyazoverbindung,

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3259 (1894).

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2548 (1897).

oxydiren lassen. Aber alle zu diesem Zwecke unternommenen Versuche waren erfolglos, obgleich das „Chinon“ $C_{19}H_{15}O_4N_3S$, das aus *Chinonphenylsulfon*,

und salzsaurem Phenylsemicarbazid leicht gewonnen werden kann, beständig und gut charakterisierbar ist. Andererseits fand ich, dass meine Substanz, wie die von Hantzsch beschriebenen Körper, schon bei Zimmertemperatur durch verdünnte Alkalilauge glatt wieder in ihre Componenten gespalten wird. Nach der von Hantzsch vorgeschlagenen Formulierung kommt ihr also höchst wahrscheinlich folgende Constitution zu:

Das „Chinophenylsemicarbazon“ hat auch in diesem Falle nicht als Hydrazon, sondern als Azoverbindung reagirt.

Wie aus den bisher besprochenen Versuchen mit Sicherheit hervorzugehen scheint, gehört das aus Benzochinon und Phenylcarbaminsäurehydrazid entstehende Monocondensationsproduct zu den tautomer reagirenden Substanzen. Bei seiner Alkylation und Acylierung konnten demnach am Stickstoff oder am Sauerstoff substituirte Derivate,

gebildet werden.

Ich habe zur Aufklärung dieser Verhältnisse zunächst die Natriumverbindung des Hydrazons mit Jodäthyl umgesetzt und das dabei gebildete wohlkrystallisirte Product etwas eingehender untersucht. Da es durch Phenylhydrazin leicht zu einer Hydrazoverbindung reducirt wird und mit Semicarbazid- resp. Phenylsemicarbazidchlorhydrat erwärmt unter Bildung äusserst schwerlöslicher Niederschläge reagirt, die ihren Eigenschaften nach als Chinondisemicarbazone angesprochen werden müssen, war ich zuerst geneigt, es als *Chinonphenylcarbaminsäureäthylhydrazon*,

zu betrachten. Dem widerspricht aber das Verhalten der Dihydroverbindung gegen verdünnte Alkalilauge. Ein Chinonphenylcarbaminsäureäthylhydrazon müsste durch Wasserstoffaufnahme in ein alkalilösliches Amidophenolderivat,

übergehen, während das Reactionsproduct des äthylirten Chinonphenylsemicarbazons alkalionlöslich ist. Es schien sich demnach von einer *am Sauerstoff alkylirten Azoverbindung*

abzuleiten.

Es liess sich experimentell beweisen, dass in der That letztere Annahme zutreffend ist. Dieselbe Verbindung, die man durch Reduction des äthylirten Chinonphenylsemicarbazons erhält, entsteht nämlich auch, wenn man *p*-Aethoxyphenylhydrazin,

mit Phenylisocyanat vereinigt. Der auf diesem Wege gewonnene Körper muss nach der Art seiner Darstellung die Aethylgruppe am Sauerstoff enthalten — also folgendermassen constituirt sein:

ebenso natürlich auch sein Oxydationsproduct, das mit dem äthylirten Chinonphenylcarbaminsäurehydrazon identisch und als *p*-Aethoxybenzolazofornanilid zu bezeichnen ist.

Die Bildung von Disemicarbazonen bei der Behandlung des äthylirten Chinonphenylsemicarbazons mit Carbaminsäurehydraziden, die ich eben erwähnte, kann unter diesen Umständen nur unter gleichzeitiger Abspaltung der Aethylgruppe stattgefunden haben. Da die analytische Untersuchung der Reactionsproducte, die ich bei den diesbezüglichen Versuchen bekommen hatte, die Entalkylierung nicht mit genügender Schärfe nachzuweisen gestattete, eine weitere Reinigung der analysirten Präparate aber wegen ihrer Eigenschaften unmöglich war, habe ich Semicarbazidchlorhydrat auf *p*-Aethoxybenzolazofornamid,

einwirken lassen, da hier das alkylierte und das nicht alkylierte Disemicarbazon viel erheblichere Differenzen in ihrer procentischen Zusammensetzung aufweisen, und auch bei stark fehlerhaften Analysenresultaten eine sichere Entscheidung im einen oder andern Sinne möglich sein musste.

p-Aethoxybenzolzazofornamid wird leicht erhalten, wenn man *p*-Aethoxyphenylhydrazin in den zugehörigen Harnstoff,

verwandelt und diesen mit Chromsäure oxydirt. Es liefert beim Erwärmen mit salzsaurem Semicarbazid unter Elimination der Aethylgruppe reichlich *Chinondisemicarbazon*:

Daraus folgt mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass die Bildung der Disemicarbazone aus *p*-Aethoxybenzolzazofornamid in analoger Weise vor sich gegangen ist.

¹⁹⁾ resp.

Ich habe weiter oben die Fähigkeit des aus Chinon und Phenylcarbaminsäurehydrazid entstehenden Monocondensationsproductes, Phenylhydrazin zu oxydiren, und sich mit einem zweiten Molekül Carbaminsäurehydrazid unter Bildung eines Disemicarbazons zu vereinigen, als Belege für die chinoide Constitution dieses Körpers angeführt. Beide Reactionen verlieren natürlich dadurch, dass sie auch bei einer Substanz durchgeführt werden können, die sich bestimmt von einem p-Oxyazokörper ableitet, alle Beweiskraft. Andere Beobachtungen, auf die sich obige Annahme stützen könnte, liegen bisher nicht vor. *Demnach müssen die sogenannten Chinonmonosemicarbazone bis auf weiteres als p-Oxyazoverbindungen, als Derivate der p-Oxybenzolzazoameisensäure,*

aufgefasst werden.

Benzoyl-p-oxybenzolzazoformanilid,

ist auffallender Weise erheblich weniger reactionsfähig als der Aethyläther. Es wird zwar ebenfalls durch Phenylhydrazin leicht zur Hydrazoverbindung reducirt, setzt sich aber auch bei längerem Erhitzen nicht mit Carbaminsäurehydraziden um. Es scheint mir daraus hervorzugehen, dass bei der Einwirkung von Semicarbaziden auf p-Aethoxybenzolzazoformanilid kein freies Oxybenzolzazoformanilid als Zwischenproduct auftritt, da letzteres sich aus dem Phenolester viel leichter als aus dem Phenoläther bilden würde. Die Bildung der Disemicarbazone dürfte sich in diesem Falle vielmehr direct durch Alkoholabspaltung im Sinne der früher gegebenen Gleichung vollziehen.

Bemerkenswerth ist ferner das Verhalten der Benzoylverbindung bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Azokörper werden bei energischer Reduction im allgemeinen an der Stelle der Stickstoffdoppelbindung gespalten. Ich hatte daher erwartet, dass das Benzoat dabei in Benzoyl-*p*-amidophenol und Phenylharnstoff zerlegt werden würde:

Aber auch bei längerem Erhitzen konnte ich keinen Zerfall des Moleküls erreichen, die Reaction blieb immer bei der Bildung einer alkaliumlöslichen Hydrazoverbindung, des *Benzoylphenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazids*,

stehen. Das Benzoat verhält sich also genau wie die Ester der echten Oxyazobenzole, die nach Goldschmidt²⁰⁾ durch Zinkstaub und Essigsäure auch nur bis zu den Hydrazoverbindungen reducirt werden können, und ganz anders wie die acylierten Chinonhydrazone, die Mac Pherson²¹⁾ untersuchte. Denn diese zerfallen unter obigen Bedingungen glatt in Amidophenol und Säureamid:

Ebenso leicht wie Benzochinon reagirt sein nächsthöheres Homologes, das *Toluchinon*,

²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2300 (1891); **25**, 1324 (1892).

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2415 (1895).

mit Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat. Der Theorie nach können in diesem Falle zwei isomere Körper entstehen, je nachdem die zum Methyl o-ständige Carbonylgruppe oder die in m-Stellung befindliche sich mit dem Hydrazin umsetzt:

Wir²²⁾ haben jedoch bei unseren Versuchen immer nur ein einheitliches Product bekommen, dessen Constitution sich durch sein Verhalten bei der Bromirung feststellen liess.

Wenn man nämlich die Substanz, in Eisessig gelöst, bei Gegenwart von Natriumacetat mit Brom zusammenbringt, geht sie in ein Monobromderivat $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$ über, das auch durch Condensation von 1-Methyl-3-bromchinon,

mit Phenylsemicarbazid gewonnen werden kann. Daraus ergibt sich zunächst, dass auch das „Toluchinonphenylcarbaminsäurehydrazon“ bei der Bromirung in der Oxyazoforn reagirt und das Halogen in den sauerstoffhaltigen aromatischen Kern aufnimmt. Aus dem Eintritt nur eines Bromatoms in das Molekül geht weiter hervor, dass unserem Methyloxybenzolazofornanilid

²²⁾ Die nachstehend besprochenen Versuche habe ich grösstentheils mit Herrn T. Zeller zusammen durchgeführt.

Formel II zukommen muss. Anderenfalls hätte man, da dann noch beide *o*-Stellen zum Hydroxyl frei gewesen wären, wie beim Oxybenzolazoformanilid, die Bildung eines Dibromsubstitutionsproductes

erwarten müssen. Substituenten in *o*-Stellung zum Chinon-sauerstoff scheinen also seine Reactionsfähigkeit gegen Hydrazine in ähnlicher Weise zu vermindern, wie sie nach den Untersuchungen von Kehrman die Oximbildung erschweren²³⁾.

Auch bei der Vereinigung von *Thymochinon*,

mit Phenylsemicarbazid haben wir nur eins der beiden theoretisch möglichen Isomeren

beobachtet, und zwar dasjenige, in dem Methyl und Hydrazinrest einander benachbart sind (I). Der Beweis hierfür lässt sich nach demselben Verfahren erbringen, dessen wir uns zur Ermittlung der Constitution des Toluchinonphenylsemicarbazons bedient haben: Thymochinonphenylsemicarbazon wird beim Bromiren in dasselbe *2-Methyl-5-isopropyl-4-oxy-3-brombenzolazoformanilid*,

²³⁾ Diese Annalen **303**, 4 (1898).

übergeführt, das sich aus *1-Methyl-4-isopropyl-6-brombenzochinon*,

und Phenylcarbaminsäurehydrazid bildet. Da Halogen in Phenolen vor allem die Wasserstoffatome in o- und p-Stellung zum Hydroxyl substituiert, muss demnach im Thymochinonphenylcarbaminsäurehydrazon der Sauerstoff neben der Isopropylgruppe sich befinden, wie es Formel I verlangt.

Tolu- und Thymochinonphenylsemicarbazon verhalten sich im übrigen dem Benzochinonderivat völlig analog. Sie lösen sich leicht in verdünnter Alkalilauge und werden aus der Lösung durch CO_2 unverändert wieder gefällt. Mit salzsaurem Hydroxylamin reagieren sie auch bei längerem Erhitzen nicht unter Bildung eines Hydrazoxims. Dagegen lassen sie sich mit $\text{H}_5\text{C}_6\text{NH} . \text{CO} . \text{NH} . \text{NH}_2, \text{HCl}$ zu äusserst schwer löslichen Disemicarbazonen condensiren, werden durch Phenylhydrazin reducirt und geben mit Benzolsulfinsäure wohlcharakterisirte Additionsproducte, die leicht wieder in die Componenten zerlegt werden können. Die Benzoylverbindung des Tulochinonphenylcarbaminsäurehydrazons ist, auch wenn sie aus dem nicht umkrystallisirten, rohen Condensationsproducte dargestellt wird, ein durchaus einheitlicher, prächtig krystallisirender Körper, während Benzoylmethylisopropoxybenzolazofornanilid leicht in ein zähes Oel übergeht und deswegen nicht weiter untersucht wurde.

Schliesslich haben wir noch α - und β -Naphtochinon,

mit salzsaurem Phenylsemicarbazid zusammengebracht und constatirt, dass auch diese unschwer mit dem Hydrazin in Reaction treten. Ein eingehendes Studium der Condensationsproducte wäre in diesem Falle von besonderem Interesse gewesen, da das β -Naphtochinonphenylsemicarbazon durch Isomerisation in eine o-Oxyazoverbindung übergehen würde:

bei den o-Oxyazokörpern aber die Neigung, in der Chinonhydrazonform zu reagiren, ganz allgemein sehr viel grösser als bei den p-Verbindungen ist. Es fragte sich also, ob sich beim β -Naphtochinonderivat überhaupt Phenolreactionen nachweisen lassen würden. Leider waren alle Versuche in dieser Richtung unmöglich, da die Verbindung von keinem der in Frage kommenden Lösungsmittel aufgenommen wird.

Auch bei der Untersuchung des α -Naphtochinonphenylcarbaminsäurehydrazons waren die ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse dieser Substanz unseren Plänen recht hinderlich. Wir haben jedoch feststellen können, dass es *nicht mehr mit Phenylsemicarbazid zu reagiren vermag*. Wenn man es in essigsaurer Lösung bromirt, wird zunächst ein *Monobromderivat*,

gebildet, das in seinen Eigenschaften mit einem aus *Brom- α -naphtochinon*,

bereiteten Controllpräparate übereinstimmte. Wendet man mehr als ein Mol. Brom an, so entstehen ausserdem noch höher bromirte Verbindungen. Wir haben jedoch unsere diesbezüglichen Beobachtungen nicht weiter verfolgt.

Die Schlüsse, die sich meiner Ansicht nach aus dem gesammten Verhalten der „Chinonsemicarbazone“, wie ich es im Vorstehenden kurz geschildert habe, ergeben, möchte ich nunmehr folgendermassen zusammenfassen:

1) Die aus gleichen Molekülen p-Chinon und Carbaminsäurehydrazid entstehenden Condensationsproducte sind keine Chinonhydrazone, sondern p-Oxyazoverbindungen.

2) Die Annahme, es bestehe bei den p-Oxyazoverbindungen ein Bestreben, die Azogruppe durch Angliederung eines Wasserstoffatoms in die Hydrazongruppe zu verwandeln²⁴⁾, ist nicht zutreffend. Bei allen bisher bekannten Körpern dieser Art ist eher die entgegengesetzte Tendenz vorhanden.

3) Die „Chinonmonosemicarbazone“ besitzen eine stärker ausgesprochene Neigung als die anderen bisher bekannten p-Oxyazoverbindungen, chinonartig zu reagiren (mit Phenylhydrazin, Carbaminsäurehydraziden). Die Fähigkeit der Oxyazokörper, Tautomerie zu zeigen, scheint also vor allem von dem Radical, das mit der Gruppe

verbunden ist, abhängig zu sein.

²⁴⁾ Hantzsch, Die Diazoverbindungen, Seite 65.

4) Die Bildung von Oxyazoverbindungen bei der Condensation von Carbaminsäurehydraziden mit *p*-Chinonen muss als ein weiterer Beweis für die Azoconstitution der *p*-Oxyazokörper betrachtet werden.

Experimenteller Theil.

I. Benzochinon und salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid.

A. Benzochinonphenylcarbaminsäurehydrazon =
p-Oxybenzolahozofornanilid,

11,6 g Chinon werden in 350 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung langsam mit einer Lösung von 20 g Phenylsemicarbazidchlorhydrat in 200 ccm Wasser versetzt. Die Mischung färbt sich unter ganz schwacher Gasentwicklung in wenigen Augenblicken roth und beginnt alsbald glänzende Krystalle abzuscheiden. Nach eintägigem Stehen wird filtrirt. Das auf dem Filter bleibende Condensationsproduct schmilzt bei etwa 182° unter Zersetzung und kann ohne weitere Reinigung zu den nachstehend beschriebenen Versuchen verwandt werden. Aus den Mutterlaugen davon wird beim Verdunsten noch etwas weniger reines Material gewonnen.

Zur Analyse wurde die Substanz wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und so in lebhaft glänzenden, schiefwinkeligen, gelbrothen Prismen erhalten, die sich bei 185—186° unter Aufschäumen verflüssigten.

- I. 0,1095 g gaben 0,2590 CO₂ und 0,0456 H₂O.
- II. 0,1106 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 8° und 748 mm Druck.
- III. 0,1158 g „ 17,5 ccm Stickgas „ 13° „ 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_2N_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	64,68	64,52	—	—
H	4,60	4,66	—	—
N	17,46	—	17,73	17,68

Ausser in Alkohol löst sich Chinonphenylcarbaminsäurehydrazon auch in Aceton, Essigsäure und Aethylacetat, dagegen nicht oder nur sehr wenig in Aether, Chloroform, Ligroin, Benzol, Toluol, m-Xylol. Es löst sich ferner in verdünnter Alkalilauge und in wässrigem Ammoniak, in concentrirter Schwefelsäure und in rauchender Salzsäure. Aus den alkalischen Lösungen wird es durch Säuren oder eingeleitetes CO_2 , aus der schwefelsauren durch Wasserzusatz unverändert wieder abgeschieden. Durch Salzsäure wird es dagegen rasch zersetzt, ebenso auch bei längerem Erwärmen mit Eisessig.

Wenn man die Verbindung in absolut alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat zusammenbringt und eindampft, scheidet sich bei hinreichender Concentration *p-Oxybenzolahozofornanilidnatrium* ab. Es bildet dunkelrothe, krystallinische Massen, die getrocknet und zerrieben einen grünen Metallglanz annehmen und sich leicht und ohne Rückstand in Wasser lösen.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ und „Keton-(Chinon-)“reagentien.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ und *Hydroxylaminchlorhydrat*.

0,5 g $C_{13}H_{11}O_2N_3$ wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 0,5 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt und zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Da nach dieser Zeit keine sichtbare Veränderung eingetreten war, wurde die Mischung 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Sie färbte sich dabei allmählich dunkel und liess geringe Mengen eines rothen, krystallinischen, bei 249° sich zersetzenden Körpers fallen, in dem wahrscheinlich *Chinondiphenyldisemicarbazon*,

vorlag. Das Filtrat davon hinterliess beim Verdunsten nur ein dunkles Harz. Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon konnte darin nicht nachgewiesen werden.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ und *Phenylhydrazinchlorhydrat*.

Eine Lösung von 0,8 g Ausgangsmaterial in 20 ccm Alkohol wurde mit einer wässrigen Lösung von 0,5 g salzsaurem Phenylhydrazin vermischt und etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Sie änderte dabei ihre gelbrothe Färbung allmählich in braun und entwickelte langsam Gasblasen. Beim Erkalten setzte sie bräunliche Krystalle ab, die durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser gereinigt wurden. So wurden farblose Nadeln erhalten, die bei 207° unter Zersetzung schmolzen und mit folgenden Ergebnissen analysirt wurden:

0,1123 g gaben 0,2630 g CO_2 und 0,0580 H_2O .

0,1100 g „ 17,3 ccm Stickgas bei 17° und 735 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$	
C	64,14	63,88
H	5,39	5,78
O	13,15	—
N	17,32	17,64

Das Hydrazinsalz hatte also als Reductionsmittel gewirkt und das Phenylsemicarbazon in *Phenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazid*,

verwandelt.

Dementsprechend entsteht dieselbe Substanz, wenn man Chinonphenylcarbaminsäurehydrazon in warmer Essigsäure löst und Zinkstaub in kleinen Portionen einträgt, bis Entfärbung eingetreten ist. Wenn man dann filtrirt und mit Wasser versetzt, krystallisirt das Reactionsproduct in feinen, farblosen Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt aus.

Phenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazid ist sehr empfindlich gegen oxydirende Einflüsse. Schon beim Liegen an der Luft färbt es sich bald roth und geht wieder in das Ausgangsmaterial über.

C₁₃H₁₁O₂N₃ und as-Benzoylphenylhydrazinchlorhydrat.

0,5 g C₁₃H₁₁O₂N₃ in 15 ccm Alkohol wurden mit 0,5 g (C₆H₅.CO)(C₆H₅):N.NH₂.HCl, die in 10 ccm Alkohol gelöst waren, vereinigt; beide Lösungen waren siedend heiss. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein krystallinischer, von dunklem Harz durchtränkter Rückstand, der bei allen Versuchen, ihn weiter zu reinigen, völlig verschmierte.

Auch als ich die Componenten bei Zimmertemperatur einige Tage auf einander einwirken liess, erhielt ich kein besseres Resultat²⁵⁾.

C₁₃H₁₁O₂N₃ und Carbaminsäurehydrazidchlorhydrat.

Eine Lösung von 1 g Chinonphenylsemicarbazon in 20 ccm Alkohol wurde mit der äquimolekularen Menge (0,5 g) salzsaurem Semicarbazid in concentrirter wässriger Lösung vermischt.

²⁵⁾ Aus *Chinonbenzoylphenylhydrazon*,

[Max Pherson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2415 (1895)] und salzsaurem Phenylcarbazid lässt sich, wie ein Versuch lehrte, das gewünschte Condensationsproduct ebenfalls nicht darstellen.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat allmählich eine Reaction ein, sehr viel schneller beim Erwärmen. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Condensationsproduct abfiltrirt. Da es von keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel unzersetzt aufgenommen wird, wurde es nur mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und dann direct analysirt.

0,0974 g gaben 26,6 cem Stickgas bei 15° und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}O_2N_6$	
N	28,23	27,96

Es lag also das erwartete *Chinonphenyldisemicarbazon*,

vor. Die Verbindung bildet ein mattrothes Krystallpulver, das sich bei 242° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzt.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ und *Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat*.

Die Condensation des Chinonphenylcarbaminsäurehydrazons mit $H_5C_6.NH.CO.NH.NH_2.HCl$ gelingt unter denselben Bedingungen, wie ich sie eben für die Darstellung des Chinonphenyldisemicarbazons angegeben habe. Das Reactionsproduct, *Chinondiphenyldisemicarbazon*,

unterscheidet sich äusserlich kaum von der einfach phenylierten Verbindung. Es zersetzt sich bei 249—250°. Die Analyse des gut ausgewaschenen Rohproductes lieferte folgendes Ergebniss:

0,1438 g gaben 27 cem Stickgas bei 16° und 760 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{18}O_2N_6$	
N	22,50	21,90

Zur Darstellung der Substanz geht man natürlich am besten vom Chinon selbst aus; man erwärmt ein Mol. davon mit zwei Mol. salzsaurem Phenylsemicarbazid in verdünnt alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so lange die Menge des ausfallenden Dihydrazons noch zunimmt. Auch wenn Chinon mit nur einem Mol. des Hydrazidchlorhydrates *in der Wärme* zusammengebracht wird, entsteht neben der Monoverbindung immer reichlich Dicondensationsproduct.

Wenn man Chinonphenylsemicarbazon in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Amidoguanidinnitrat und etwas Salpetersäure erhitzt, entsteht ein Condensationsproduct von braungelber Farbe, das sich durch Krystallisation aus heissem Wasser reinigen lässt. Ich habe es nicht eingehender untersucht.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ und „Phenol-[Azo-]“reagentien:

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ und Phenylisocyanat.

2 g feingepulvertes Ausgangsmaterial wurden mit 3 g Phenylisocyanat in ein starkwandiges Glasrohr eingeschmolzen, zunächst mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann, da keine Reaction eintrat, $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 120° und eine weitere auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt, der theils aus Krystallen, theils aus einer braunen, blasigen Masse bestand, mit trockenem Benzol auf ein Filter gespült, gut ausgewaschen und nach dem Verdunsten des Benzols mit sehr verdünntem wässrigen Ammoniak erwärmt. Er löste sich darin fast völlig mit dunkelrother Farbe. Die Lösung wurde durch Filtration von harzigen Zersetzungsproducten, aus denen sich keine charakterisirebare Substanz weiter gewinnen liess, befreit und mit Essigsäure angesäuert. Der so erhaltene Niederschlag krystallisirte aus heissem Alkohol in glänzenden, gelbrothen Prismen, die sich durch ihren Schmelz-

punkt und ihre sonstigen Eigenschaften als unverändertes Chinon-phenylsemicarbazon erwiesen.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ und Brom:

4-Oxy-3,5-dibrombenzolazoformanilid,

0,6 g Ausgangsmaterial wurden in 25 ccm Eisessig gelöst, 1 g krystallisiertes Natriumacetat und dann 0,5 ccm Brom in 10 ccm Essigsäure hinzugefügt. Die braune Farbe, die beide Lösungen besitzen, verschwand beim Zusammengiessen sofort, gleichzeitig begann sich ein gelber, krystallinischer Körper auszuscheiden. Als seine Menge sich nicht mehr vermehrte, wurde er abfiltrirt — aus dem Filtrat kann durch Wasserzusatz auch noch etwas davon gewonnen werden — und umkrystallisirt.

Die neue Substanz ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, etwas reichlicher in siedendem Eisessig. Aus letzterem wird sie in feinen, gelben Nadelchen erhalten, die unter lebhafter Zersetzung bei 226° bis 227° schmelzen. Eine Brombestimmung lehrte, dass bei ihrer Bildung zwei At. Brom in das Molekül eingetreten waren.

0,1639 g gaben 0,1527 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_9O_2N_3Br_2$	
Br	40,07	39,65

In verdünnter Alkalilauge löst sich die Verbindung mässig leicht mit rother Farbe.

m-Dibromchinon und Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat.

Um die Stellung der Bromatome im Oxydibrombenzolazoformanilid festzulegen, versuchte ich zunächst sie aus *m*-Dibromchinon,

und $\text{H}_5\text{C}_6\text{.NH.CO.NH.NH}_2\text{.HCl}$ zu gewinnen. m-Dibromchinon erhält man leicht nach den Angaben von Heinichen²⁶⁾ durch Oxydation von 2,6-Dibromsulfanilsäure,

mit Chromsäuremischung.

1 g des Chinons wurde in 40 ccm Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 0,65 g salzsaurem Phenylsemicarbazid versetzt. Die Mischung färbte sich sogleich dunkler und schied unter langsamer Gasentwicklung einen flockigen, rothbraunen Niederschlag ab. Er wurde von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen, konnte aber aus keinem krystallirt erhalten werden. Ich habe ihn nicht weiter untersucht, da die Reaction augenscheinlich anders verlaufen war, als ich erwartet hatte.

„Chinonmonosemicarbazon“ und Brom:

4-Oxy-3,5-dibrombenzolazofornamid,

²⁶⁾ Diese Annalen **253**, 267 (1889).

Chinoncarbaminsäurehydrazon = *p*-Oxybenzolazoformamid,

ist von Thiele und Barlow²⁷⁾ nur mit dem Disemicarbazon zusammen erhalten worden. Es musste von letzterem durch Behandeln des Robproductes mit Aceton, das nur die Mono-verbindung löst, getrennt werden. Man kann es aber sogleich analysenrein in sehr guter Ausbeute gewinnen, wenn man folgendermassen verfährt:

4 g Chinon werden in 100 ccm Alkohol gelöst, bei Zimmer-temperatur mit einer Lösung von 4 g Semicarbazidchlorhydrat in 20 ccm Wasser vermischt und 24 Stunden, am besten im Eisschranke, sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit haben sich reichlich dunkelgelbe Krystallnadeln abgeschieden (4,4 g), die abgesaugt und auf Thon getrocknet werden. Durch freiwilliges Verdunsten der Mutterlaugen wird noch etwas weniger reines Material (1 g) erhalten.

Das zuerst auskrystallisirte Semicarbazon zersetzte sich bei 178° und löste sich ohne Rückstand in warmem Aceton. Seine Reinheit wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

0,1600 g gaben 36,9 ccm Stickgas bei 21° und 745 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden
$C_7H_7O_2N_3$		
N	25,50	25,71

3 g dieses Productes wurden zusammen mit 9 g krystallisiertem Natriumacetat in 90 ccm Essigsäure gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 6 g Brom in 60 ccm Eisessig versetzt. Das ausfallende Reactionsproduct wurde nach einigem Stehen abfiltrirt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und umkrystallisirt; aus den essigsäuren Mutterlaugen fällte

²⁷⁾ Diese Annalen **302**, 329 (1898).

Wasser einen farblosen, krystallinischen Niederschlag von *Tri-bromphenol*, das augenscheinlich im Sinne folgender Gleichung entstanden war:

Oxydibrombenzolazoformamid wird von Alkohol nur schwer aufgenommen; es krystallisirt daraus in gelben Nadelchen, die sich bei 225° zersetzen. Grössere Mengen davon reinigt man am besten durch Lösen in Eisessig und Fällern mit Wasser.

Der Stickstoffgehalt der Substanz stimmt mit dem aus der Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$ berechneten überein.

0,1587 g gaben 18,4 ccm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$	
N	13,04	13,08

In verdünnter Natronlauge löst sie sich zunächst unverändert mit gelbrother Farbe; beim Erwärmen der Lösung tritt aber Ammoniakentwicklung und Zersetzung ein.

Um den Verlauf dieser Zersetzung genauer verfolgen zu können, erhitze ich 3,5 g $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$ mit 50 ccm zehnpromen-tiger Kalilauge bis zum Kochen. Unter lebhafter Ammoniak-entwicklung entstand eine dunkelrothe Lösung, die vielleicht das *Kaliumsalz der Oxydibrombenzolazoameisensäure*,

enthält. Ich versuchte aber nicht, es zu isoliren, säuerte vielmehr nach dem Erkalten sogleich mit verdünnter Schwefelsäure an. Unter lebhafter Gasentbindung schied sich ein dunkelbraunes Oel ab. Es wurde mit Aether aufgenommen, über Chlor-

calcium getrocknet, und der nach dem Abtreiben des Aethers bleibende Rückstand durch wiederholte Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigt. Das Destillat erstarrte schnell zu einem fast farblosen Krystallkuchen. Es schmolz bei 57° bis 59° und besass einen sehr charakteristischen, jodoform-ähnlichen Geruch. Eine Brombestimmung zeigte, dass ein zweifach bromirtes Phenol vorlag.

0,1581 g gaben 0,2351 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4OBr_2$	
Br	63,47	63,27

Und zwar war dem Schmelzpunkte nach *2,6-Dibromphenol*,

entstanden, das sich nach den Angaben der Literatur²⁸⁾ bei 56° verflüssigt. Damit ist für das Bromirungsproduct des „Chinonsemicarbazons“ die oben angenommene Stellung der Bromatome bewiesen.

Ich habe versucht, das Oxydibrombenzolazoformamid durch Erhitzen mit Anilin in Oxydibrombenzolazoformanilid überzuführen und so auch die Constitution des aus Chinonphenylsemicarbazon und Brom gewonnenen Präparates direct zu beweisen, aber ohne Erfolg. Bei der Reaction trat immer sogleich weitergehende Zersetzung ein, als einziges, fassbares Product wurde *s*-Diphenylharnstoff erhalten.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ und Benzolsulfinsäure.

Wenn man Chinonphenylsemicarbazon, in der 20fachen Menge Alkohol gelöst, mit der äquimolekularen Menge Benzolsulfinsäure zusammenbringt, entfärbt sich die Flüssigkeit allmählich und scheidet farblose, seideglänzende Krystallnadeln ab. Abfiltrirt und auf Thon abgepresst schmelzen sie bei 166°

²⁸⁾ Beilstein, Handbuch der org. Chemie, 3. Aufl. **2**, 673.
Annalen der Chemie **334**. Bd.

bis 167° unter lebhafter Zersetzung. Ihrem Stickstoffgehalt nach sind sie durch Vereinigung gleicher Moleküle der reagirenden Verbindungen gebildet:

0,1125 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 16° und 734 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{17}O_4N_3S$	
N	10,99	10,80

Diese Vereinigung konnte in zweifacher Weise vor sich gegangen sein. Sie konnte zu einem Substitutionsproducte (I) oder zu einem Additionsproducte (II) geführt haben:

Gegen Formel I sprach die Thatsache, dass bei allen Versuchen, die Substanz $C_{19}H_{17}O_4N_3S$ mit Chromsäure zum zugehörigen Chinonhydrazon (oder der entsprechenden Oxyazoverbindung) zu oxydiren, immer nur Chinonphenylcarbaminsäurehydrazon zurückerhalten wurde. Formel II wurde bewiesen durch die Beobachtung, dass das Präparat, mit Natronlauge behandelt, glatt in seine beiden Componenten zerfällt.

Einige Gramm $C_{19}H_{17}O_4N_3S$ wurden mit einem Ueberschusse verdünnter Natronlauge übergossen. Sie gingen schnell in Lösung. Die dunkelrothe Flüssigkeit wurde filtrirt und das Filtrat mit CO_2 gesättigt. Dabei schied sich ein rother, krystallinischer Niederschlag ab; er wurde aus Alkohol in glänzenden Prismen erhalten, die Schmelzpunkt und Zusammensetzung des Oxybenzolazoformanilids besaßen.

0,1084 g gaben 16,6 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.

In 0,1581 g konnte bei einer quantitativen Bestimmung kein S nachgewiesen werden.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{11}O_2N_3$	
N	17,46	17,53

Das Filtrat davon wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers schied sich die aufgenommene Benzolsulfinsäure in charakteristischen, farblosen Krystallen ab.

Chinonphenylsulfon und Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat:

4-Oxy-3-phenylsulfonbenzolazoformanilid,

Wäre die Verbindung $C_{19}H_{17}O_4N_3S$ ein Derivat des *Diphenylsulfons*,

so hätte sie sich zu einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Substanz $C_{19}H_{15}O_4N_3S$ oxydiren lassen müssen. Um die Eigenschaften dieses Körpers kennen zu lernen und mir dadurch seine Auffindung, falls er wirklich gebildet wurde, zu erleichtern, habe ich ihn aus Chinonphenylsulfon und salzsaurem Phenylsemicarbazid dargestellt.

Chinonphenylsulfon,

wird erhalten, wenn man 2,4-Dioxydiphenylsulfon vorsichtig mit Chromsäure oxydirt.

3 g Hydrochinonphenylsulfon, nach den Angaben von Hinsberg²⁹⁾ bereitet und durch Krystallisation aus Essigsäure gereinigt, werden in 45 ccm warmem Eisessig gelöst. Die Lö-

²⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3259 (1894).

sung wird noch heiss unter lebhaftem Rühren in eine eisgekühlte Mischung von 100 g feingestossenem Eis, 100 ccm Wasser und 3 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Dann werden schnell 1,2 g Natriumdichromat in wenig Wasser hinzugefügt. Nach fünf Minuten wird abfiltrirt und mit Eiswasser ausgewaschen.

Das rohe Chinonphenylsulfon ist noch ziemlich stark durch nicht angegriffenes Ausgangsmaterial verunreinigt. Es krystallisiert aus Alkohol in dunkelgelben Nadelchen. Da es aber ziemlich empfindlich ist und sich beim Umkrystallisiren leicht zersetzt, wurde es direct weiter verarbeitet. Unter vorsichtigem Erwärmen wurde es in 40 ccm Alkohol gelöst und mit 1,5 g salzsaurem Phenylcarbaminsäurehydrazid in 10 ccm Wasser einen Tag lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich reichlich rothbraune Krystalle abgesetzt, die abfiltrirt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Condensationsproduct ist darin auch in der Wärme ziemlich schwer löslich; es scheidet sich in flachen, glänzenden, gelbbraunen Nadeln ab, die bei 195—196° unter Zersetzung schmelzen.

0,1233 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.

0,1730 g „ 0,1021 SO₄Ba.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₉ H ₁₅ O ₄ N ₃ S	
N	11,05	10,94
S	8,41	8,12

B. p-Aethoxybenzolazoformanilid,

p-Aethoxybenzolazoformanilid aus „Chinonphenylcarbaminsäurehydrazon“.

4,8 g Chinonphenylsemicarbazon wurden mit einer Lösung von 0,46 g Na in 50 ccm absolutem Alkohol übergossen und mit 6 g Jodäthyl vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach dieser Zeit reagirte das Gemisch neutral. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein zähes, rothes Oel, das allmählich krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden zur Entfernung öligter Verunreinigungen auf Thon getrocknet und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol schliesslich in glänzenden, zinnoberrothen Täfelchen von rhombischem Umriss erhalten³⁰⁾, die bei 139—140° schmolzen. Ihre Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1190 g gaben 0,2923 CO₂ und 0,0613 H₂O.

0,1253 g „ 17,3 cem Stickgas bei 14° und 744 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N ₃	
C	66,86	67,00
H	5,62	5,73
O	11,88	—
N	15,64	15,89

p-Aethoxybenzolazoformanilid und Hydrazine.

p-Aethoxybenzolazoformanilid und Phenylhydrazin.

Wenn man gleiche Gewichtsmengen Aethyläther und Phenylhydrazin in Alkohol gelöst mit einander reagiren lässt, wird die Mischung allmählich fast farblos. Auf Wasserzusatz scheidet sie seideglänzende Nadelchen ab, die nach wiederholtem Umlösen bei 137—138° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmelzen. Von verdünnter Alkalilauge werden sie nicht aufgenommen, durch Oxydationsmittel sehr leicht wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt.

0,1304 g gaben 18,0 cem Stickgas bei 19° und 759 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₇ O ₂ N ₃	
N	15,53	15,85

Die analysirte Substanz ist also ihren Eigenschaften und ihrem Stickstoffgehalt nach als die, dem *p*-Aethoxybenzolazo-

³⁰⁾ In dieser Form scheidet sich die Verbindung jedoch nur ab, wenn sie ganz rein ist und langsam auskrystallisirt. Anderenfalls fällt sie in gelbrothen, flachen Nadeln aus.

formanilid entsprechende Hydrazoverbindung, als *Phenylcarbaminsäure-p-äthoxyphenylhydrazid*,

zu betrachten.

p-Aethoxybenzolazoformanilid und Carbaminsäurehydrazidchlorhydrat.

1 g $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ wurde in 25 ccm Alkohol gelöst, mit 0,5 g salzsaurem Semicarbazid in 5 ccm Wasser vermischt und sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich 0,65 g eines mattröthen Pulvers abgeschieden; aus den Mutterlaugen davon wurden bei weiterem Erwärmen noch 0,17 g davon erhalten.

Da das Product von keinem Lösungsmittel in merklichen Mengen unverändert aufgenommen wurde, konnte es nur durch Auswaschen mit Alkohol und Aether gereinigt werden. Es zersetzte sich bei 243° .

0,0990 g gaben 0,2000 CO_2 und 0,0448 H_2O .

0,1299 g „ 0,2612 CO_2 „ 0,0589 H_2O .

0,1285 g „ 32,8 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_6\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6$		
C	58,83	56,31	55,11	54,85
H	5,56	4,73	5,07	5,07
O	9,80	10,72	—	—
N	25,81	28,23	—	29,23

Höchst wahrscheinlich lag also in der analysirten Substanz unreines *Chinonphenyldisemicarbazon* vor.

p-Aethoxybenzolazoformanilid und Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat.

0,3 g $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ in 9 ccm Alkohol wurden mit 0,25 g $\text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{NH.CO.NH.NH}_2\cdot\text{HCl}$, die in einigen Tropfen Wasser ge-

löst waren, auf dem Wasserbade erhitzt. Fast sofort begann sich ein krystallinischer, rother Niederschlag zu bilden. Als seine Menge nicht mehr zunahm, wurde er abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet und analysirt.

0,1068 g gaben 0,2430 CO₂ und 0,0436 H₂O.

0,0914 g „ 19,5 ccm Stickgas bei 17° und 743 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₂₀ H ₁₇ O ₂ N ₆ ·C ₂ H ₅	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ N ₆	
C	65,61	64,11	62,07
H	5,51	4,85	4,57
O	7,95	8,55	—
N	20,93	22,50	24,19

Der Schmelzpunkt des Productes (249° unter Aufschäumen) und seine sonstigen Eigenschaften stimmten mit denen des *Chinondiphenyldisemicarbazons* überein. Es scheint also diese Verbindung, wenn auch in ziemlich unreinem Zustande, vorzulegen zu haben.

Die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Präparates waren noch intensiv gefärbt. Sie hinterliessen aber beim Eindampfen nur ein zähes, braunes Harz.

p-Aethoxybenzolzazofornanilid und Benzolsulfinsäure

vereinigen sich leicht zu einer additionellen Verbindung, wenn man gleiche Gewichtsmengen von beiden in alkoholischer Lösung zusammenbringt und bis zu beginnender Trübung mit Wasser versetzt. Das Additionsproduct bildet weisse Nadelchen, ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt unter Dunkelfärbung und Aufschäumen bei 180°. Es wird durch verdünnte Alkalilauge unschwer wieder in seine Generatoren gespalten.

p-Aethoxybenzolazoformanilid aus *p*-Phenetidin.10 g *p*-Aethoxyphenylhydrazin,

das nach der vortrefflichen Vorschrift von Altschul³¹⁾ unschwer aus *p*-Phenetidin gewonnen werden kann, wurden mit 125 ccm trockenem Aether übergossen und dann unter Umschütteln schnell eine Lösung von 7 g Phenylisocyanat in 25 ccm Aether hinzugefügt. Die Reaction zwischen beiden begann alsbald unter erheblicher Erwärmung, es wurde deswegen mit Eiswasser gekühlt. Am nächsten Tage wurde das auskrystallisirte *Phenylcarbaminsäure-p-äthoxyphenylhydrazid* durch Absaugen möglichst vom Aether befreit, in 270 ccm warmem Eisessig gelöst und unter gutem Rühren langsam mit einer Lösung von 4,5 g CrO₃ in 30 ccm Wasser oxydirt. Dann wurde bis zu beginnender Trübung mit Wasser verdünnt, mit einem Krystallsplitter geimpft und erkalten gelassen.

Das gebildete *p*-Aethoxybenzolazoformanilid krystallisirt allmählich in glänzenden Blättchen aus, die aber durch ein dunkles Harz stark verunreinigt sind. Da ersteres von kaltem Methylalkohol leicht, letzteres aber nur wenig aufgenommen wird, reinigt man das Rohproduct am besten durch öfteres Lösen in Methylalkohol und Wiederausfällen mit Wasser. Man erhält so schliesslich gelbrothe, flache Nadeln, die in Schmelzpunkt, chemischem Verhalten und Zusammensetzung völlig mit dem Producte übereinstimmen, das sich bei der Aethylierung des Chinonphenylsemicarbazons bildet.

0,1903 g gaben 0,4666 CO₂ und 0,1038 H₂O.

0,1445 g „ 0,3532 CO₂ „ 0,0775 H₂O.

³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1842 (1892).

	Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N_3$	Gefunden	
C	66,86	66,87	66,68
H	5,62	6,10	6,00

p-Aethoxybenzolazoformamid,

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des *p*-Aethoxybenzolazoformamids, das *Carbaminsäure-p-äthoxyphenylhydrazid*,

scheidet sich als krystallinischer Niederschlag ab, wenn man salzsaures *p*-Aethoxyphenylhydrazin in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Kaliumcyanat zusammenbringt. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, die sich jedoch an der Luft bald röthen, und schmilzt bei etwa 190° unter lebhafter Gasentwicklung.

6 g davon wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, langsam mit einer Lösung von 3 g Chromtrioxyd in der zehnfachen Menge Wasser vermischt und nach einigen Minuten durch Zusatz von 300 ccm Wasser das Oxydationsproduct ausgefällt. Es wurde aus Methylalkohol in prachtvollen, orangeröthen, blättrigen Krystallen erhalten, die bei 164—165° unter Gasentwicklung schmolzen und sich bei der Analyse als der erwartete Azokörper erwiesen.

0,1390 g gaben 0,2833 CO₂ und 0,0731 H₂O.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_3$	Gefunden
C	55,90	55,59
H	5,74	5,88

p-Aethoxybenzolazoformamid und Carbaminsäurehydrazidchlorhydrat:

Chinondisemicarbazon,

1,5 g *p*-Aethoxybenzolazoformamid wurden in 45 ccm Alkohol gelöst, eine Lösung von 0,75 g Semicarbazidchlorhydrat in 5 ccm Wasser hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit trübte sich nach wenigen Minuten und begann einen feinpulvrigen Niederschlag abzuscheiden. Nach einer Stunde wurde er abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gut ausgewaschen, getrocknet und analysirt; er bildete ein dunkelgelbes Pulver, das sich bei etwa 241° zersetzte.

0,1658 g gaben 0,2594 CO₂ und 0,0706 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₈ H ₁₀ O ₂ N ₆	C ₈ H ₉ O ₂ N ₆ .C ₂ H ₅	
C	43,18	47,93	42,67
H	4,53	5,64	4,76

Es war also unter Abspaltung des Aethyls das zuerst von Thiele und Barlow aus Chinon dargestellte *Chinondisemicarbazon*³²⁾ gebildet worden.

C-Benzoyl-*p*-oxybenzolazoformanilid,

3 g Chinonphenylsemicarbazon in 60 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mit der berechneten Menge Natriumäthylat (aus 0,3 g Na) in 10 ccm Alkohol und dann mit 1,8 g Benzoyl-

³²⁾ Diese Annalen **302**, 329 (1898).

chlorid versetzt. Fast sofort schieden sich glänzende, orange-gelbe Krystallblättchen ab. Nach einiger Zeit wurden sie abfiltrirt und der Rest der Benzoylverbindung durch freiwilliges Verdunsten der Mutterlauge gewonnen.

Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Benzoat dunkelgelbe Blättchen, die bei 168—169° unter langsamer Zersetzung schmelzen.

0,1530 g gaben 0,3888 CO₂ und 0,0610 H₂O.

0,1100 g „ 12 ccm Stickgas bei 14° und 744 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₅ O ₃ N ₃	Gefunden
C	69,52	69,32
H	4,38	4,46
O	13,90	—
N	12,20	12,55

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung leicht mit dunkelrother Farbe aufgenommen. Wenn man die Lösung in viel kaltes Wasser giesst, fällt ein rother Niederschlag aus, der aus Alkohol in glänzenden, bei 185—186° schmelzenden Prismen krystallisirt. Es wird also auf diese Weise glatt wieder Chinonphenylsemicarbazon zurückgewonnen.

Verhalten des Benzoyl-p-oxybenzolzazoformanilids

a. gegen salzsaures Hydroxylamin.

Eine Lösung von 0,5 g Benzoat in 20 ccm Alkohol wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 0,25 g Hydroxylaminsalz zwölf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat *keine Reaction* ein, beim Erkalten krystallisirte die Benzoylverbindung unverändert wieder aus.

b. gegen salzsaures Phenylhydrazin.

1 g Benzoylverbindung wurde mit 1 g Phenylhydrazin in 50 ccm Alkohol 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Am nächsten Tage hatte sich die Mischung entfärbt und reichlich seideglänzende Nadeln abgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren unter lebhafter Gasentwicklung bei 203—204°

schmolzen. Es lag also das weiter unten näher zu beschreibende *Benzoylphenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazid*,

vor.

c. gegen salzsaures Semicarbazid.

0,5 g Benzoat wurden in alkoholischer Lösung anderthalb Tage mit 0,2 g salzsaurem Semicarbazid gekocht, ohne dass sich eine Reaction zwischen beiden hätte nachweisen lassen.

Benzoyl-p-oxybenzolazofornamid und salzsaures Semicarbazid.

Die Beständigkeit des Benzoyl-p-oxybenzolazofornanilids gegen Semicarbazidchlorhydrat ist um so auffallender, als p-Aethoxybenzolazofornanilid verhältnissmässig leicht damit reagirt. Ich habe darum zur Controlle auch die nicht phenylirte Verbindung, das *Benzoyl-p-oxybenzolazofornamid*,

mit salzsaurem Carbaminsäurehydrazid behandelt, aber mit dem gleichen negativen Ergebniss. Auch hier liess sich weder bei Zimmertemperatur noch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade eine Reaction zwischen den Componenten constatiren.

Benzoyl-p-oxybenzolazofornamid wird leicht erhalten, wenn man „Chinonmonosemicarbazon“ in alkoholischer Lösung nach einander mit je einem Mol. Natriumäthylat und Benzoylchlorid zusammenbringt. Es wird von absolutem Alkohol in der Kälte nur sehr wenig, in der Wärme dagegen ziemlich reichlich aufgenommen und krystallisirt in schönen, orangerothen, bei 191° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen.

0,1428 g gaben 0,3276 CO₂ und 0,0564 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₁ O ₃ N ₃	
C	62,41	62,56
H	4,12	4,41

Benzoyl-p-oxybenzolahozoformanilid und Benzolsulfinsäure.

Wenn man zu einer warmen, alkoholischen Lösung der Benzoylverbindung die äquimolekulare Menge Benzolsulfinsäure giebt, verblasst ihre Färbung rasch. Beim Erkalten erstarrt sie unter Abscheidung des Additionsproductes, dem wahrscheinlich folgende Constitution zukommt:

Dieses löst sich beim Erwärmen nur schwierig wieder auf und zwar anscheinend unter theilweisem Zerfall. Denn mit steigender Temperatur färbt sich die Flüssigkeit immer intensiver und wird zuletzt tiefgelb. Beim Abkühlen geht die Färbung allmählich zurück und schliesslich krystallisirt das Additionsproduct farblos wieder aus.

In trockenem Zustande erhitzt, erweicht es bei etwa 140°, färbt sich allmählich dunkel und ist bei 185° völlig zersetzt.

Verhalten des Benzoyl-p-oxybenzolahozoformanilids bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig.

1 g Benzoat wurde in 25 ccm Eisessig gelöst, zum Sieden erhitzt und Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die Flüssigkeit entfärbt war. Dann wurde filtrirt und mit Wasser verdünnt. Es fielen weisse Flocken aus, die aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 203—204° schmelzenden Nadeln krystallisirten.

Wenn man sie in Essigsäure löst und einige Tropfen einer wässrigen CrO_3 -Lösung hinzufügt, scheidet sich alsbald *Benzoyl-p-oxybenzolazoformanilid* in orangegelben Krystallblättchen ab. Die Reduction war also bei der Bildung der entsprechenden Hydrazoverbindung³³⁾ stehen geblieben, wie auch aus dem Stickstoffgehalt der Substanz hervorging.

0,1544 g gaben 16,4 ccm Stickgas bei 20° und 743 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$	
N	12,13	11,88

Die Verbindung ist unlöslich in verdünnter Alkalilauge.

In der Hoffnung, dass es mir bei energischerer Reduction doch noch gelingen würde, das Benzoat in Benzoyl-p-amidophenol und Phenylharnstoff zu spalten, kochte ich es vier Stunden lang über freier Flamme mit Essigsäure und einem grossen Ueberschuss von Zinkstaub. Aber als ich danach filtrirte und Wasser hinzufügte, schied sich wieder nur die Hydrazoverbindung ab.

Auf analoge Beobachtungen, die Goldschmidt bei der Reduction der Acidyl-p-oxyazobenzole machte, habe ich bereits früher³⁴⁾ hingewiesen.

II. Toluchinon und salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid.

3-Methyl-4-oxybenzolazoformanilid,

4,8 g Toluchinon, in 150 ccm Alkohol gelöst, wurden bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 7,5 g Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat in 80 ccm Wasser zusammengebracht.

³³⁾ Siehe auch Seite 188.

³⁴⁾ Seite 161.

Die Mischung erstarrte fast momentan, indem sich das Condensationsproduct als orangefarbiger, krystallinischer Körper abschied. Nach einer Stunde wurde es abfiltrirt und durch häufiges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Aus diesem kam es anfangs in orangegelben Nadelchen heraus, die mit kleinen dunkelrothen Prismen untermischt waren; erstere verschwanden aber allmählich, es wurde schliesslich ein durchaus einheitliches Product erhalten, dunkelrothe, glänzende Kryställchen, die bei 198—199° unter Zersetzung schmolzen und die theoretisch zu erwartende Zusammensetzung hatten.

0,1400 g gaben 0,3384 CO₂ und 0,0674 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N ₃	
C	65,83	65,93
H	5,13	5,38

C₁₄H₁₃O₂N₃ und Ketonreagentien.

Methyloxybenzolzazoformanilid verhält sich den verschiedenen „Ketonreagentien“ gegenüber ganz wie das niedrigere Homologe.

In alkoholischer Lösung mit *Hydroxylaminchlorhydrat* erhitzt, wird es allmählich zersetzt, ohne dass sich neben den harzigen Producten dieser Zersetzung Toluchinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon auffinden liesse.

Erwärmt man seine Lösung mit einigen Tropfen *Phenylhydrazin*, so wird sie unter langsamer Gasentwicklung fast entfärbt. Wasser fällt dann die Hydrazoverbindung als weisslichen, flockig-krystallinischen Niederschlag. Wir haben sie ihrer Veränderlichkeit halber nicht weiter untersucht.

Mit *Phenylcarbaminsäurehydrazid* lässt es sich unschwer zu einem *Dicondensationsproducte* vereinigen: 0,5 g Toluchinonphenylsemicarbazon, in siedendem Alkohol gelöst, wurden mit einer heissen wässrigen Lösung von 0,35 g

vermischt und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Diphenyldisemicarbazon scheidet sich allmählich als rothes

Krystallpulver ab, das mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und analysirt wurde. Es zersetzt sich bei etwa 246°.

0,1158 g gaben 23 ccm Stickgas bei 24° und 753 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{21}H_{20}O_2N_6$	
N	21,69	21,56

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ und Brom:

3-Methyl-4-oxy-5-brombenzolazoformanilid,

1 g Ausgangsmaterial wurde in 40 ccm Eisessig gelöst, krystallisiertes Natriumacetat (1,6 g) und dann Brom (1,3 g in 10 ccm Essigsäure) hinzugefügt. Sofort schied sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, der bei 212—213° schmolz und diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol behielt. Aus seiner Zusammensetzung ging hervor, dass trotz des angewandten Ueberschusses von Brom nur *ein* Halogenatom in das Molekül eingetreten war.

0,1132 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei 21° und 750 mm Druck.

0,2182 g „ 0,1260 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{12}O_2N_3Br$	
N	12,60	12,50
Br	23,93	24,57

Dieselbe Substanz wird auch erhalten, wenn man 3-Brom-toluchinon³⁵⁾,

³⁵⁾ Dargestellt nach den Angaben von Claus und Jackson, Journ. pract. Chem. [2] **38**, 326 (1888).

(0,5 g) in Alkohol (15 ccm) gelöst mit einer wässrigen Lösung von Phenylsemicarbazidchlorhydrat (0,46 g) zusammenbringt. Das Condensationsproduct scheidet sich dann sogleich in gelben Krystallen ab, die sich in jeder Beziehung mit den auf dem anderen Wege gewonnenen Präparate identisch erweisen.

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ und Benzolsulfinsäure.

Toluchinonphenylsemicarbazon und Benzolsulfinsäure vereinigen sich, in äquimolekularen Mengen in alkoholischer Lösung zusammengebracht, leicht zu einem farblosen Additionsproducte. Es schmilzt bei $153-154^\circ$ unter Zersetzung und wird durch verdünnte Alkalilauge glatt wieder in die beiden Componenten gespalten.

0,0944 g gaben 9 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{19}O_4N_3S$	
N	10,60	10,47

Benzoylmethyloxybenzolazoformanilid,

2,5 g der Oxyazoverbindung wurden mit der berechneten Menge Natriumäthylat ($= 0,23$ g Na) in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und 1,4 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Nach halbstündigem Stehen wurde von ausgeschiedenem NaCl abfiltrirt und bis zu beginnender Krystallisation eingeeengt.

Das Benzoat krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten, rothgelben Prismen, die bei 150° unter langsamer Gasentwicklung schmelzen.

0,0838 g gaben 0,2150 CO_2 und 0,0358 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{21}H_{17}O_3N_3$	
C	70,15	70,12
H	4,77	4,78

Auch wenn man von rohem, nicht umkrystallisiertem Tolu-chinonphenylsemicarbazon ausgeht, erhält man sogleich ein *einheitliches* Product mit den angegebenen Eigenschaften. Es gelang uns nicht, daneben noch eine isomere Verbindung aufzufinden.

III. Thymochinon und salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid.

2-Methyl-5-isopropyl-4-oxybenzolazoformanilid,

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3,2 g Thymochinon in der früher beschriebenen Weise mit 3,75 g Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat in Reaction gebracht. Sie krystallisirt aus Alkohol in derben, dunkelgelben Nadelchen, die bei 179—180° unter Zersetzung schmelzen. Ihre alkoholische Lösung ist roth gefärbt.

0,1106 g gaben 0,2783 CO₂ und 0,0687 H₂O.

0,1505 g „ 19,5 ccm Stickgas bei 21° und 741 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₉ O ₂ N ₃	
C	68,63	68,64
H	6,44	6,95
O	10,76	—
N	14,17	14,37

Wenn man Thymochinonphenylsemicarbazon (0,5 g) in alkoholischer Lösung mit H₅C₆NH.CO.NH.NH₂.HCl (0,32 g) auf dem Wasserbade erhitzt, scheidet sich nach und nach ein dunkelgelbes Krystallpulver ab. Es zersetzt sich bei etwa 242° und ist seinem Stickstoffgehalt nach als

Thymochinondiphenyldisemicarbazon

anzusprechen.

0,1664 g gaben 29 ccm Stickgas bei 21° und 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{24}H_{26}O_2N_6$	
N	19,57	19,71

Das *Benzolsulfinsäureadditionsproduct* des Methylisopropyl-oxybenzolazoformanilids wird leicht gewonnen, wenn man gleiche Moleküle der Componenten in Alkohol löst und dann durch Wasserzusatz ausfällt. Es bildet weissliche Flocken, die sich in trockenem Zustande bei 125—130° zersetzen und wird durch Alkali leicht wieder gespalten.

0,1638 g gaben 13,5 ccm Stickgas bei 19° und 742 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{23}H_{25}O_4N_3S$	
N	9,58	9,25

Durch Natriumäthylat und Benzoylchlorid wird das Condensationsproduct aus Thymochinon und Phenylsemicarbazid leicht in das *Benzoat* übergeführt. Wir haben es bei wiederholten Versuchen immer nur in Form eines zähen, gelbrothen Oeles erhalten, das nicht fest werden wollte, und es daher nicht weiter untersucht.

Methylisopropyl-oxybenzolazoformanilid und Brom.

Thymochinonphenylsemicarbazon unterscheidet sich in seinem Verhalten bei der Bromirung nicht unwesentlich von seinen beiden niedrigeren Homologen. Während in diesen, auch bei Gegenwart eines Ueberschusses von Halogen, nur die Wasserstoffatome, die dem Phenolhydroxyl benachbart sind, durch Brom ersetzt werden, nimmt das Thymochinonderivat unter denselben Bedingungen nicht, wie man nach obigen Beobachtungen erwarten sollte, nur ein, sondern noch ein zweites Bromatom auf. Zur Darstellung der Monobromverbindung müssen daher die von der Theorie geforderten Mengenverhältnisse genau innegehalten werden (0,54 g Brom auf 1 g Oxyazokörper, der mit dem nöthigen Quantum Natriumacetat in 15 ccm Eisessig gelöst war).

2-Methyl-5-isopropyl-4-oxy-3-brombenzolazoformanilid,

krystallisirt aus Alkohol in canariengelben Nadelchen. Sie schmolzen bei 203° und besaßen den von der Theorie verlangten Stickstoffgehalt.

0,1464 g gaben 14,4 cem Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{15}O_2N_3Br$	
N	11,23	11,06

Die Constitution der Verbindung wurde bewiesen durch ihre Synthese aus *6-Bromthymochinon* und Phenylcarbaminsäurehydrazid. 0,5 g *6-Bromthymochinon* ³⁶⁾,

wurden in alkoholischer Lösung mit 0,4 g des salzsauren Hydrazids zusammengebracht und das nach einigem Stehen auskrystallisirende Condensationsproduct mit dem auf andere Weise dargestellten Präparate verglichen. Beide waren in jeder Beziehung identisch mit einander.

Wendet man bei der Bromirung des „Thymochinonphenylsemicarbazons“ die doppelte Menge Brom an (1,1 g auf 1 g Oxyazoverbindung), so scheidet sich ein Product ab, das sich in seinem Schmelzp. ($199-200^{\circ}$) und seinen äusseren Eigenschaften nur wenig von der eben beschriebenen Substanz unterscheidet. Bei seiner analytischen Untersuchung ergab sich

³⁶⁾ Dargestellt nach den Angaben von Kehrman, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3264 (1889).

jedoch, dass in diesem Falle *zwei* Wasserstoffatome des Ausgangsmaterials durch Brom ersetzt waren.

0,1107 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

0,1982 g „ 0,1619 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{17}O_2N_3Br_2$	
N	9,25	9,75
Br	35,13	34,76

Ob das zweite Bromatom in den sauerstoffhaltigen Kern oder in eine seiner beiden Seitenketten eingetreten ist, vermögen wir nicht anzugeben, da wir den Körper nicht weiter untersucht haben.

IV. α -Naphtochinon und salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid.

4-Oxynaphtalinazoformanilid,

3,2 g α -Naphtochinon werden in 130 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 3,8 g Hydrazidchlorhydrat in der zehnfachen Wassermenge vermischt. Sehr bald beginnt das Condensationsproduct sich in grünlichgelben Nadeln abzuscheiden. Nach mehrstündigem Stehen wird es abfiltrirt und, da es in Alkohol äusserst schwer löslich ist, durch wiederholtes Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 235°.

0,1384 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
	$C_{17}H_{13}O_2N_3$	
N	14,46	14,19

Die Darstellung eines α -Naphtochinondiphenyldisemicarbazons ist uns nicht gelungen. Wir haben zu diesem Zwecke

das Monocondensationsproduct mit der zur Lösung erforderlichen Menge Alkohol und salzsaurem Phenylcarbaminsäurehydrazid mehrere Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat aber keine Reaction zwischen beiden ein.

p-Aethoxynaphtalinazoformanilid,

2 g α -Naphtochinonphenylsemicarbazon wurden mit der berechneten Menge Natriumäthylat in absolutem Alkohol gelöst, filtrirt und mit 2,5 g Jodäthyl auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Mischung neutral reagirte. Dann liessen wir den Alkohol verdunsten, befreiten den Rückstand durch Extraction mit sehr verdünnter Natronlauge von unangegriffenem Ausgangsmaterial und reinigten ihn schliesslich durch wiederholte Krystallisation aus Chloroform. Der Aether wurde so in gelblichweissen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 238° erhalten, die mit folgendem Resultate analysirt wurden:

0,1533 g gaben 0,4038 CO₂ und 0,0718 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₉ H ₁₇ O ₂ N ₃	
C	71,42	71,83
H	5,37	5,24

Benzoyl-4-oxynaphtalinazoformanilid,

wird leicht erhalten, wenn man Oxynaphtalinazoformanilidnatrium mit Benzoylchlorid umsetzt. Fast unlöslich in Alkohol, krystallisirt es aus Eisessig in gelben Nadelchen, die um 230° unter Zersetzung sich verflüssigen.

0,0852 g gaben 0,2269 CO₂ und 0,0376 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₄ H ₁₇ O ₃ N ₃	
C	72,86	72,63
H	4,33	4,94

Oxynaphtalinazoformanilid und Brom:

3-Brom-4-oxynaphtalinazoformanilid,

1 g Ausgangsmaterial wurde in Eisessig gelöst, 0,5 g Natriumacetat und dann 0,5 g Brom hinzugefügt. Sobald die Farbe des Halogens verschwunden war, wurde das Bromirungsproduct mit Wasser ausgefällt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es bildet gelbe, bei etwa 250° unter Zersetzung schmelzende Nadeln und kann auch durch Condensation von *β*-Brom-*α*-naphthochinon³⁷⁾,

mit Phenylsemicarbazid erhalten werden.

0,1208 g gaben 11,7 ccm Stickgas bei 14° und 758 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ N ₃ Br	
N	11,38	11,37

Als wir unter denselben Bedingungen zwei Mol. Brom auf unsere Substanz einwirken liessen, erhielten wir ein rothbraunes Product, das sich im Schmelzpunkte kaum, wohl aber durch seine Unlöslichkeit in Alkohol von dem Monobromderivat unterschied. Nach dem Resultate einer Orientierungsanalyse

³⁷⁾ Ueber dessen Darstellung vergl. Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2758 (1894).

scheint in ihm ein *zweifach bromirtes 4-Naphtolazoformanilid* vorzuliegen.

0,2236 g gaben 0,1779 AgBr.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{17}H_{13}O_2N_3Br$	$C_{17}H_{11}O_2N_3Br_2$	
Br	21,60	35,61	33,86

Wir haben es jedoch vorläufig nicht eingehender untersucht.

V. β -Naphtochinon und salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid.

Wenn man äquimolekulare Mengen β -Naphtochinon und Hydrazidchlorhydrat in alkoholischer Lösung zusammenbringt, beginnt alsbald die Abscheidung eines rothen, krystallinischen Körpers. Zur Vollendung der Reaction wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann abfiltrirt und gereinigt.

β -Naphtochinonphenylsemicarbazon bildet ein rothes, in den meisten der gebräuchlichen Solventien unlösliches Krystallpulver. Aufgenommen wird es nur von Chloroform, noch leichter von Pyridin, das es beim Verdunsten in schönen, dunkelrothen, bei 250—251° schmelzenden Nadeln hinterlässt.

0,2186 g gaben 0,5612 CO₂ und 0,0811 H₂O.

0,1370 g „ 20,8 ccm Stickgas bei 25° und 743 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{13}O_2N_3$	
C	70,05	70,02
H	4,50	4,15
O	10,99	—
N	14,46	14,44