

Die Constitution der Oxyazokörper;

von *K. Auwers.*

Prüft man die im Laufe der letzten beiden Jahrzehnte ausgeführten Arbeiten, die das in der Ueberschrift genannte Problem behandeln und nimmt das vorstehend von mir und meinen Mitarbeitern beigebrachte Material hinzu, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass nunmehr eine sichere Beantwortung der Frage nach der Natur der Oxyazokörper möglich ist.

Unter Weglassung alles Unwesentlichen und aller Einzelheiten soll im Folgenden eine kurze Darlegung des geschichtlichen Ganges der Forschung auf diesem Gebiete gegeben werden. Die rein chemischen Arbeiten mögen dabei den Vortritt haben, während die Versuche, das Problem auf physikalisch-chemischem Wege zu lösen, an zweiter Stelle zu besprechen sein werden.

Die ersten systematischen Untersuchungen zur Aufklärung der durch die bekannten Beobachtungen von Liebermann¹⁾, sowie Zincke und Bindewald²⁾ zweifelhaft gewordenen Constitution der Oxyazoverbindungen wurden ungefähr gleichzeitig und unabhängig von einander von Meldola³⁾ und H. Goldschmidt⁴⁾ mit ihren Schülern angestellt.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2858 (1883).

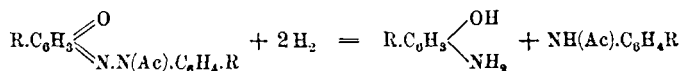
²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 3032 (1884).

³⁾ Meldola und Morgan, Journ. chem. Soc. **55**, 114 (1889); M. und Hawkins, ebenda **63**, 923; M. und Burls, ebenda **63**, 930 (1893); M. und Hanes, ebenda **65**, 834 (1894).

⁴⁾ Goldschmidt und Rosell, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 487 (1890); G. und Brubacher, ebenda **24**, 2300 (1891); G. und Pollack, ebenda **25**, 1324 (1892).

Von diesen beiden Forschungsreihen ist die Goldschmidt'sche in weitesten Kreisen bekannt geworden, da sie ein Glied in der Kette interessanter und wichtiger Arbeiten bildete, in denen Goldschmidt, von neuen Gesichtspunkten ausgehend, die Constitution tautomerer Körper festzustellen suchte. Die Untersuchung der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Oxyazokörper führte Goldschmidt anfänglich zu der Anschauung, dass die Glieder der Parareihe echte Azoverbindungen, die Orthoderivate dagegen Chinonhydrazone seien. Als er jedoch dann den Verlauf der Reduction acylierter Oxyazokörper studirte, änderte er seine Ansicht und erklärte sämtliche Oxyazoderivate für Hydrazone.

Es ist zunächst schwer verständlich, wie ein so scharfsinniger Forscher aus den Ergebnissen seiner Versuche diesen Schluss ziehen konnte, denn die einzige Stütze für jene Auffassung bildete das Auftreten von Acetanilid und freiem Amidophenol bei der reductiven Spaltung einiger acetylierter o-Oxyazoverbindungen. Hierin durfte allerdings zu jener Zeit ein Argument zu Gunsten der Gleichung



erblickt werden, wenngleich die Mengen der gefundenen Spaltungsproducte nicht unbeträchtlich hinter den von jener Gleichung geforderten zurückblieben.

Aber bei den Verbindungen der Parareihe fehlte es gänzlich an irgend einem positiven Anhalt zu der gleichen Auffassung. Soweit über die Natur dieser Körper aus den Goldschmidt'schen Versuchen Schlüsse überhaupt möglich waren, mussten sie zum Gegentheil führen, und auch bei den Orthoderivaten fehlte es nicht an Erscheinungen, die Zweifel an ihrem Hydrazoncharakter erwecken mussten, so vor allem die Alkaliunlöslichkeit der bei vorsichtiger Reduction aus ihnen entstehenden Hydrazokörper.

Berücksichtigt man jedoch das psychologische Moment, so

versteht man, wie der Gelehrte, dem der Nachweis von der Identität des p-Nitrosophenols mit dem Benzochinonmonoxim geglückt war, zu der einseitigen Beurtheilung der Versuchsergebnisse gelangen konnte, die ihn zugleich von der vollen Erforschung der Reactionsverhältnisse abhielt. Unter diesem Gesichtspunkte bilden jene Goldschmidt'schen Arbeiten ein besonders interessantes und lehrreiches Beispiel für die Schädlichkeit vorgefasster Meinungen.

Allerdings kam noch ein verhängnissvoller experimenteller Irrthum hinzu. Goldschmidt hatte bereits die Möglichkeit molekularer Umlagerungen bei der Reduction — wie sie thatsächlich eintreten — auf Grund früherer Beobachtungen von Böttcher⁵⁾ erwogen, glaubte aber aus seinen mit Brubacher angestellten Versuchen schliessen zu dürfen, dass bei der Reduction von o-Nitrophenylestern mit Zink und Essigsäure, statt mit Zinn und Salzsäure, eine Wanderung des Säurerestes nicht stattfindet, eine solche daher auch bei der Reduction der acyilirten Oxyazokörper unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen ausgeschlossen sei. In Wirklichkeit entsteht aber — siehe Fussnote ⁶⁾ — beispielsweise bei der Behandlung von o-Nitro-p-kresylbenzoat mit Zink und Essigsäure das N-Benzoat des o-Amido-p-kresols.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 629 (1883).

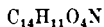
⁶⁾ o-Nitro-p-kresol wurde in der Kälte nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoylirt. Das anfangs ölig ausgeschiedene Product liess sich nach dem Trocknen auf Thon aus Ligroin umkrystallisiren.

Das o-Nitro-p-kresylbenzoat bildet lange, farblose Nadeln von hohem Seidenglanz. Schmelzp. 102°. Im allgemeinen sehr leicht löslich.

0,2494 g gaben 10,9 ccm Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.

Berechnet für

Gefunden



N

5,4

5,1

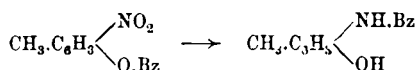
Zur Reduction behandelte man den Körper in kalter, essigsaurer Lösung mit Zinkstaub. Bei dem ersten Versuche dampfte

Weniger Beachtung fanden trotz ihrer gründlichen experimentellen Durcharbeitung die Meldola'schen Arbeiten. Meldola konnte nachweisen, dass bei der reductiven Spaltung acylierter Oxyazoverbindungen nicht nur zwei, sondern regelmässig vier, paarweise zusammengehörige Reductionsproducte entstehen, eine Feststellung, die von grundsätzlicher Bedeutung war. Zunächst schien es allerdings, als ob damit die reductive Spaltung für die Ermittlung der Constitution acylierter Oxyazokörper jeden Werth verloren habe, denn wenn man nach der Reduction den Säurerest sowohl im basischen, wie im phenolischen Bruckstück wiederfand, war auf Grund der damaligen Kenntnisse ein sicherer Schluss über seinen ursprünglichen Bindungsort nicht möglich. Nach diesem, von Meldola selbst ausgesprochenen Gedanken war das Ergebniss seiner zahlreichen Versuche in theoretischer Beziehung negativ, und das mag der Grund gewesen sein, weshalb die thatsächlich von ihm geleistete Arbeit nicht gebührend geschätzt worden ist.

Hatten Goldschmidt und Meldola auf dem Wege des Abbaues die Natur der Oxyazokörper zu ergründen gesucht, so schlug wenige Jahre später Mc. Pherson⁷⁾ den umgekehrten Weg ein, und, wie es schien, mit durchschlagendem Erfolge.

man das Filtrat vom Zinkschlamm auf dem Wasserbade rasch ein, doch erwies sich dies als unvorteilhaft, da starke Verharzung eintrat. Als man beim zweiten Male das Filtrat freiwillig eindunsten liess, schieden sich fast farblose Krystalle aus, die bei 186° schmolzen und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol alle Eigenschaften des bei 191° schmelzenden *N-Benzoyl-o-amido-p-kresols* (Auwers und Czerny, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2695 [1898]) besaßen.

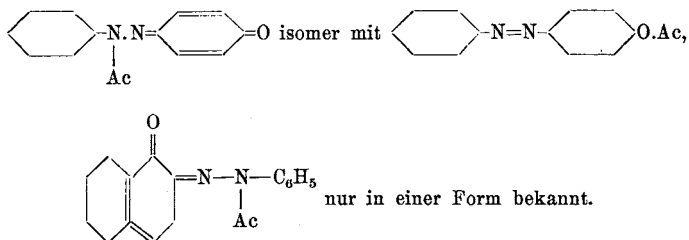
Es hatte mithin die Reaction



stattgefunden.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2414 (1895); Amer. chem. Journ. **22**, 364 (1899).

Seine bekannten synthetischen Versuche führten zu der Erkenntniss, dass die Condensationsproducte aus asymmetrischen Acylphenylhydrazinen mit Benzochinon, dessen Homologen und α -Naphtochinon verschieden sind von den Acylierungsproducten der entsprechenden p-Oxyazokörper; dass dagegen durch Einwirkung von as. Benzoylphenylhydrazin auf β -Naphtochinon und durch Benzoylirung des β -Benzolazo- α -naphtols identische Substanzen entstehen.



Dadurch schien einwandsfrei bewiesen zu sein, dass in den Acylverbindungen der p-Oxyazokörper Abkömmlinge von Phenolen, in denen der Orthoreihe dagegen Hydrazonderivate vorliegen. Die Folgerung, auch für die Stammsubstanzen den gleichen Constitutionsunterschied anzunehmen, lag nahe, und da diese Auffassung zugleich eine gute Erklärung bot für die ungleiche Löslichkeit beider Gruppen in Laugen, so fand diese Ansicht von Mc. Pherson allgemein Anklang und das Problem schien gelöst zu sein.

Dass dies ein Irrthum war, zeigten jedoch schon wenige Jahre später die Untersuchungen von Hewitt⁸⁾ und seinen Schülern, in denen die Frage abermals von einer neuen Seite

⁸⁾ Hewitt, Journ. chem. Soc. **77**, 99; H. und Aston, ebenda **77**, 712, 810 (1900); H. und Fox, ebenda **79**, 49; H. und Lindfield, ebenda **79**, 155; H. und Phillips, ebenda **79**, 160 (1901); H. und Auld, ebenda **81**, 171, 1202 (1902); H. und Walker, ebenda **89**, 182 (1906). — Vergl. auch die Arbeiten von Mitchell, Journ. chem. Soc. **87**, 1229 (1905) und Hewitt und Mitchell, ebenda **89**, 13, 17 (1906) über Azoderivate des Cumarins.

angegriffen wurde. Hewitt untersuchte das Verhalten der Oxyazokörper gegen substituierende Agentien, namentlich Brom und Salpetersäure, und fand, dass jene Verbindungen, wenn man für Ausschluss störender Einflüsse sorgt, stets wie Phenole, nicht wie Phenylhydrazone reagiren. Ein Unterschied zwischen o- und p-Derivaten konnte dabei in keiner Weise beobachtet werden. Hewitt's Forschungen führten also im Gegensatz zu Mc. Pherson zu dem Schlusse, dass alle Oxyazokörper die ihrem Namen entsprechende Structur besitzen.

Für die Lösung dieses Widerspruches musste die Kenntniss einer Oxyazoverbindung von Wichtigkeit sein, die ihrer Natur nach unbedingt als Phenol aufzufassen war. Eine solche stellten kurz darauf P. Jacobson und Hönigsberger⁹⁾ in dem langgesuchten m-Oxyazobenzol dar. Der Vergleich zwischen den Eigenschaften dieses interessanten Körpers und denen der o- und p-Oxyazoverbindungen bestätigte in zwingender Weise die von der ganz überwiegenden Mehrzahl der Chemiker vertretene Anschauung, dass die Paraderivate Phenole und wahre Azokörper darstellen. Eine unzweideutige Antwort auf die schwierigere Frage nach der Natur der o-Verbindungen liess sich jedoch aus den Ergebnissen der Untersuchung nicht ableiten. Wohl wurden einzelne Unterschiede in dem Verhalten des m-Oxyazobenzols und der Paraderivate einerseits und dem der o-Oxyazokörper andererseits festgestellt, doch blieb es zweifelhaft, ob diese Abweichungen durch ungleichartige Constitution, oder nur durch die verschiedene Stellung der beiden Substituenten zu einander bedingt seien. Die genannten Forscher mussten daher auf Grund des gesammten damals vorliegenden Beobachtungsmaterials die Frage nach der Natur der o-Verbindungen noch offen lassen.

In diesem Stande blieb das Problem, bis H. Goldschmidt¹⁰⁾ in einer neuen Arbeit seine frühere Ansicht wider-

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4093 (1903).

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1098 (1905).

rief und im schärfsten Gegensatze zu ihr für wahrscheinlich erklärte, dass alle Oxyazokörper zu den Phenolen gehören. Zwei Gründe waren es, die Goldschmidt zu diesem überraschenden Schlusse führten. Einmal war es ihm entgegen früheren vergeblichen Versuchen gelungen, auch an o-Oxyazoverbindungen Phenylcyanat anzulagern, und das chemische Verhalten der aus den Additionsproducten erhältlichen Benzidinderivate sprach dafür, dass in diesen Substanzen und somit auch in den ursprünglichen Verbindungen der Rest $-\text{CO.NHC}_6\text{H}_5$ an einem Sauerstoffatom hafte. Am wichtigsten war jedoch der Umstand, dass Goldschmidt's neue Versuche zum ersten Male Zweifel erweckten an der Beweiskraft von Mc. Pherson's Synthese des benzoylirten β -Benzolazo- α -naphthols aus β -Naphtochinon und as. Benzoylphenylhydrazin, dem triftigsten chemischen Argument für die Auffassung der o-Oxyazoverbindungen als Chinonhydrazone.

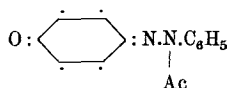
Die in jüngster Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen haben schliesslich den strengen Beweis dafür erbracht, dass in den Estern der o-Oxyazokörper thatsächlich Phenolderivate vorliegen und die Widersprüche in den Angaben und Ansichten früherer Forscher verschwinden, wenn man die nunmehr erkannte, vielfach überraschend grosse Beweglichkeit der Acyle genügend berücksichtigt. Namentlich hat es sich als richtig herausgestellt, dass entsprechend Goldschmidt's Vermuthung auch bei der erwähnten Mc. Pherson'schen Synthese eine sehr merkwürdige molekulare Umlagerung stattfindet.

Der Satz, dass die Aether und Ester der Oxyazoverbindungen aller drei Reihen echte Phenolderivate sind, darf somit als bewiesen gelten, zumal auch vereinzelte, dem widersprechende Angaben verschiedener Chemiker sich als irrthümlich oder ungenügend begründet erwiesen.

Wie steht es nun mit den Stammsubstanzen, den freien Oxyazokörpern?

Wie ich bereits früher¹¹⁾ hervorgehoben habe, folgt aus der experimentell festgestellten Unbeständigkeit acylierter o-Chinonhydrazone mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass freie Chinonhydrazone im Allgemeinen erst recht nicht bestehen, sondern sich sofort nach ihrer eventuellen Bildung in echte o-Oxyazokörper umlagern werden.

Dazu kommt noch ein zweites Moment. Ueber die Phenolnatur der freien p-Oxyazoverbindungen dürfte zur Zeit kein Zweifel mehr herrschen, zumal für diese Substanzen die Ergebnisse der rein chemischen Forschung auch auf physikalisch-chemischem Wege in unzweideutiger Weise bestätigt worden sind. Nun entstehen aber aus den von Mc. Pherson dargestellten chinoïden Verbindungen des Typus



bei der Verseifung die gewöhnlichen p-Oxyazokörper, ein Beweis dafür, dass die Phenylhydrazone der p-Chinone dieselbe molekulare Umlagerung augenblicklich erleiden, die bei ihren Acylderivaten nach den Versuchen von Willstätter und Veraguth¹²⁾ erst unter dem Einflusse chemischer Agentien eintritt. Um so unwahrscheinlicher ist die Existenz von o-Chinonhydrazonen, da man vorläufig nicht einmal deren Acylderivate hat isoliren können¹³⁾.

Nach den Erfahrungen der letzten Jahre bilden die zuletzt erwähnten Erscheinungen nur besondere Fälle der allgemeinen Regel, dass hydroaromatische Verbindungen, wenn nicht besondere Constitutionsverhältnisse hindernd im Wege stehen, in

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 2158 (1907).

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1432 (1907).

¹³⁾ Erwähnt sei, dass auch aus färbetechnischen Gründen schon vor langer Zeit Ganelin und v. Kostanecki (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3976 [1891]) für die Phenolnatur der o-Oxyazofarbstoffe eingetreten sind.

echte Benzolderivate überzugehen streben, was nicht selten die unerwartetsten molekularen Umlagerungen zur Folge hat. Abgesehen von allen Einzelerwägungen stellt sich also auf Grund unserer heutigen Kenntnisse über die Beziehungen zwischen hydroaromatischen und aromatischen Verbindungen die Sachlage so dar, dass jeder Oxyazokörper, mag er aus einem Phenol durch Kuppelung oder aus einem Chinon durch Condensation mit einem Hydrazinderivat hervorgegangen sein, a priori als ein echtes Benzolderivat anzusehen ist, dagegen die eventuelle Vermuthung des Gegentheils in jedem einzelnen Falle bewiesen werden muss. Die Frage nach der Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Alkalien spielt dabei nach neueren Erfahrungen keine Rolle mehr. Ueberdies findet man in dieser Beziehung auch bei den Orthoderivaten recht erhebliche Gradunterschiede: so löst sich beispielsweise das Benzolazo-o-brom-p-kresol in verdünnter wässriger Natronlauge ohne Schwierigkeit in reichlicher Menge auf, ohne dass es sich in seinem sonstigen Verhalten von anderen, so gut wie alkaliumlöslichen o-Verbindungen unterscheidet.

Der gelegentlich von Hantzsch¹⁴⁾ ausgesprochene Satz: „Es besteht also überall ein Bestreben, die Azogruppe durch Angliederung eines Wasserstoffes in die Hydrazongruppe zu verwandeln“, muss daher, soweit es sich um rein aromatische Azokörper handelt, umgekehrt werden. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei den sogenannten gemischten Azoverbindungen und ähnlichen Substanzen, wo der Uebergang eines chinoiden Systems in das Gefüge eines Benzolderivates nicht in Frage kommt. Für diese Körper scheint nach älteren und neueren Beobachtungen der Hantzsch'sche Satz Gültigkeit zu besitzen.

Die mannigfaltigen Versuche, die Constitution der Oxyazokörper auf *physikalisch-chemischem* Wege zu ermitteln, können

¹⁴⁾ Die Diazoverbindungen. Ahrens'sche Sammlung **8**, 65 (1902).

wesentlich kürzer behandelt werden, da sie in ihrer Mehrzahl zu keinen entscheidenden Ergebnissen geführt haben.

Allerdings konnten Orton und ich ¹⁵⁾ durch kryoskopische Bestimmungen mit Sicherheit beweisen, dass die p-Oxyazokörper echte Phenole sind, ein Schluss, den ich durch ähnliche Untersuchungen ¹⁶⁾ später bestätigen konnte.

Dagegen war eine sichere Entscheidung über die Natur der o-Verbindungen auf diesem Wege nicht möglich, da der kryoskopische Einfluss eines zum Hydroxyl orthoständigen Restes $\text{—N=N—C}_6\text{H}_5$ nicht experimentell bestimmt werden konnte und daher eine Quelle der Unsicherheit bildete. Aus Analogiegründen und unter dem Eindrucke der Mc. Pherson'schen Arbeit kamen freilich Orton und ich damals zu der Anschauung, dass das kryoskopische Verhalten der Orthoderivate mit Wahrscheinlichkeit darauf hindeute, dass diese Körper Chinonhydrazone darstellen. Diese Schlussfolgerung hat sich jedoch als irrig erwiesen.

Einige Jahre später versuchte Hantzsch ¹⁷⁾ im Laufe seiner bekannten Untersuchungen über Pseudosäuren auf Grund elektrochemischer Bestimmungen den Nachweis zu führen, dass sämtliche Oxyazokörper zu dieser Körperklasse gehören und in freiem Zustande Chinonhydrazone seien.

Das zunächst veröffentlichte experimentelle Material war nicht überzeugend und verlor noch mehr an Beweiskraft, als die Kriterien, die für das Vorliegen von Pseudosäuren massgebend sein sollten, von verschiedenem Seiten eingehend geprüft und zum Theil bestritten wurden. Weiteres Material ist von Hantzsch zwar mehrfach in Aussicht gestellt, aber meines Wissens bis jetzt nicht veröffentlicht worden. Zudem hat Hantzsch im Laufe der Zeit bei der Aufzählung der verschiedenen Arten

¹⁵⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **21**, 355 (1896).

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1302 (1900).

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 590 (1899); Hantzsch und Farmer, ebenda **32**, 3089 (1899).

von Pseudosäuren die anfänglich dazu gerechneten Oxyazokörper entweder ganz weggelassen oder nur noch mit Vorbehalt erwähnt und vor Kurzem sogar die Oxyazoverbindungen als „jetzt immer sicherer als wahre Phenole erkannte Stoffe“ bezeichnet¹⁸⁾.

Es ist daher wohl anzunehmen, dass jener Forscher den Ergebnissen seiner früheren Versuche selbst nicht mehr entscheidenden Werth beimisst, und es kann daher von einer näheren Besprechung abgesehen werden.

In neuerer Zeit ist Hantzsch¹⁹⁾ auch bei Untersuchungen über die Veränderung der Farbe bei constitutiv unveränderlichen Stoffen auf die Oxyazokörper zurückgekommen. Aus diesen optischen Bestimmungen lässt sich der Schluss ziehen, dass freie p-Oxyazoverbindungen analoge Constitution wie ihre Aether und Ester haben, also Phenole sind. Bestimmungen an Orthoderivaten sind in der Arbeit nicht enthalten.

Gleichfalls auf optischem Wege hat ferner vor Kurzem Tuck²⁰⁾ das Problem der Oxyazokörper zu lösen gesucht, indem er sich auf die umfangreichen Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den Absorptionsspectren im Ultraviolett und der chemischen Constitution organischer Verbindungen stützt, die von Hartley und seinen Mitarbeitern begonnen und in neuerer Zeit besonders von Baly²¹⁾ und seinen Schülern fortgeführt worden sind. Tuck glaubt mit grosser Bestimmtheit den endgültigen Beweis dafür erbracht zu haben, dass die

¹⁸⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **61**, 238 (1907).

¹⁹⁾ Hantzsch und Glover, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 4153 (1906).

²⁰⁾ Journ. chem. Soc. **91**, 449 (1907).

²¹⁾ Baly und Desch, Journ. chem. Soc. **85**, 1029 (1904); **87**, 760 (1905); Baly und Stewart, ebenda **89**, 502; Baly, Edwards und Stewart ebenda **89**, 514; Baly und Stewart, ebenda **89**, 618; Baly, Marsden und Stewart, ebenda **89**, 966; Baly und Tuck, ebenda **89**, 982 (1906); **91**, 441 (1907); Baly und Desch, Zeitschr. f. physikal. Chem. **55**, 485 (1906).

p-Oxyazokörper sammt ihren Estern und Aethern Phenole sind, von den Orthoderivaten dagegen nur die Aether, während die freien o-Verbindungen und ihre Acylderivate Hydrazone darstellen; er steht also auf dem Standpunkte, den seiner Zeit Mc. Pherson einnahm.

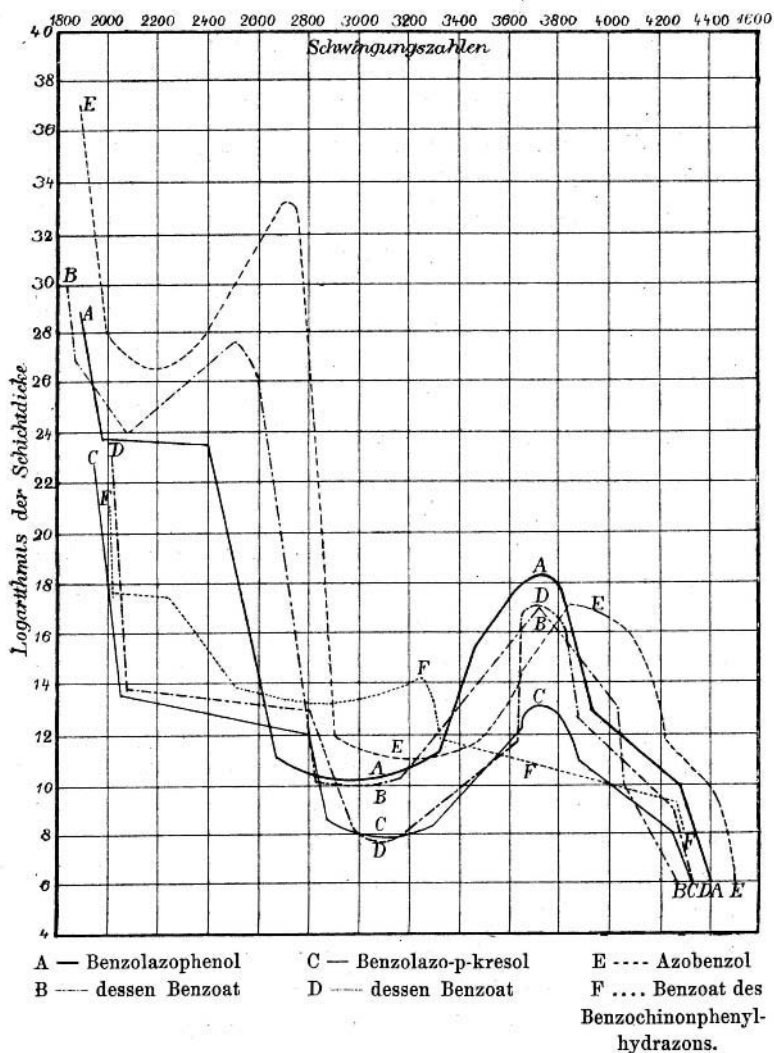
Der Autor täuscht sich jedoch sowohl über die Beweiskraft der von ihm angewandten Methode im Allgemeinen, wie über die zulässige Deutung seiner Versuchsergebnisse im Besonderen.

In ersterer Beziehung muss hervorgehoben werden, dass die bis jetzt erkannten Beziehungen zwischen Absorptionsspectrum und Constitution zwar in vieler Hinsicht sehr interessant sind, jedoch nach den bisher vorliegenden Untersuchungen keineswegs so scharf ausgeprägte Gesetzmässigkeiten aufweisen, dass sie bereits als sicheres Hülfsmittel für schwierige Constitutionsbestimmungen verwendet werden könnten, zumal schon geringe Verunreinigungen bei diesen Beobachtungen einen grossen Einfluss ausüben. Es kann dies hier nicht im Einzelnen dargelegt werden, da hierzu die Wiedergabe wenigstens eines Theiles des in den Arbeiten der englischen Forscher niedergelegten Curvenmaterials erforderlich wäre. Im Allgemeinen sei nur bemerkt, dass jene Forscher vielfach allein aus der Form der Absorptionscurven, die sie für unbedingt beweisend ansehen, hinsichtlich der Constitution und des Zustandes der von ihnen untersuchten Körper weitgehende Schlüsse ziehen, die durchaus hypothetischer Natur sind und durch chemische Gründe nicht gestützt werden können.

Doch selbst wenn man die Methode als zuverlässig betrachten wollte, kann man doch den von Tuck aus seinen Beobachtungen gezogenen Schlüssen nicht zustimmen.

Um die Beurtheilung zu erleichtern, habe ich einige Curven, auf deren Vergleich es wesentlich ankommt, in der folgenden Tafel zusammengestellt, während sie in der Tuck'schen Arbeit auf verschiedenen Tafeln zerstreut sind und die Prüfung dadurch wesentlich erschwert wird.

Nach Tuck soll zwischen den Curven A und B der beiden p-Verbindungen und der Curve des Azobenzols E eine be-



merkenwerthe Analogie und eine sehr enge Beziehung bestehen, während die Curven C und D der beiden Orthoderi-

vate durchaus verschieden von E, dagegen nahe verwandt mit der Curve F sein sollen, die dem Benzoylphenylhydrazon des p-Chinons angehört.

Bei unbefangener Beurtheilung wird man dagegen, falls man überhaupt eine Folgerung ziehen will, zu dem Schlusse kommen, dass, ungeachtet der in ihren Anfängen bestehenden Verschiedenheiten, die Curven A bis E dem gleichen Typus angehören, weil sie den gleichen charakteristischen Rhythmus aufzuweisen. Curve F dagegen nimmt schon durch ihren weit flacheren Verlauf eine Sonderstellung ein; ausserdem hat sie ungefähr dort, wo Minima der anderen Curven liegen, ein Maximum, und das scharf ausgeprägte Maximum der Curven A bis D in der Nähe von 3700 fehlt ihr völlig.

Erwähnt sei schliesslich noch, das Lemoult²³⁾ die Verbrennungswärmen einer Reihe von Oxyazofarbstoffen bestimmt hat und aus seinen Versuchen folgert, dass diese Substanzen echte Azoverbindungen sind.

Kann man auch den positiven Beitrag, den die verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden zur Lösung der Frage geliefert haben, nicht sonderlich hoch einschätzen, so haben sie doch andererseits auch keine Thatsache zu Tage gefördert, die mit den Ergebnissen der chemischen Forschung im Widerspruch stände. Bemerkenswerth ist, dass sich in diesem besonderen Falle die rein chemischen Methoden erfolgreicher zur Entscheidung eines Tautomerieproblems erwiesen haben als die Hilfsmittel der physikalischen Chemie, während es bekanntlich auch Fälle für das Gegentheil giebt. Man kann daher weder die eine noch die andere Gruppe als überlegen bezeichnen, sondern muss im einzelnen Falle entscheiden, welche Methode oder welche Vereinigung von Methoden am sichersten zum Ziele führt.

So lange nicht ganz neue und unerwartete Thatsachen aufgefunden werden, darf nach allem die Frage nach der Natur der Oxyazokörper als gelöst angesehen werden. Dies schliesst

²³⁾ Compt. rend. **143**, 603 (1906).

natürlich nicht die Möglichkeit aus, dass unter besonderen Bedingungen die eine oder die andere von diesen Verbindungen auch in der labilen chinoiden Nebenform existiren kann, oder dass in Folge besonderer Eigenthümlichkeiten der Constitution sogar jene Nebenform zur stabilen Hauptform werden kann. Vorläufig kennt man als Vertreter dieser Nebenformen nur die von Mc. Pherson dargestellten Acylderivate der Parareihe; von den freien Oxyazokörpern sind sie noch nicht bekannt, denn auch die von Borsche²³⁾ untersuchten eigenthümlichen Oxyazoverbindungen stellen nach ihm echte Benzole dar²⁴⁾.

Ob die Oxyazokörper, wie Hantzsch²⁵⁾ kürzlich andeutete, trotz ihres Phenolcharakters mit den Pseudosäuren gewisse Eigenthümlichkeiten gemein haben, ist eine Frage für sich. Es liegen auch von Seiten anderer Forscher Angaben vor, die so aufgefasst werden könnten, doch scheint diese, experimentell recht schwierig zu behandelnde Frage noch weiterer Prüfung zu bedürfen.

²³⁾ Diese Annalen **334**, 143 (1904); **340**, 85 (1905). Vergl. auch diese Annalen **357**, 171 (1907).

²⁴⁾ Auf die Frage, ob die *Salze* gewisser Oxyazokörper eine chinoiden Structur besitzen, soll hier nicht eingegangen werden, da dieses Problem mit dem hier behandelten Gegenstande nicht in unmittelbarem Zusammenhange steht.

²⁵⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **61**, 238 (1907).
