leicht in Chloroform und leicht in Benzol löslich sind. Zum Umkrystallisiren eignet sich besonders Alkohol, welcher bei Siedetemperatur sehr reichliche, in der Kälte aber erheblich geringere Mengen aufnimmt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe.

aus acetessigsurem Kali, α -Diazonaphtalin und Natriumacetat gewonnen, krystallisirt in schwarzgrünen, intensiv cantharidenglänzenden, bei schneller Ausscheidung haarfeinen und verfilzten Nadeln, welche bei 174.5—175° schmelzen und den Solventien eine carmoisinrothe Farbe ertheilen. Die kalte alkoholische Lösung ist in Folge der geringen Löslichkeit verhältnissmässig hell; selbst kochender Alkohol löst nur spärlich; ebenso Aether. Ziemlich leicht wird der Farbstoff dagegen von kochendem Benzol und sehr leicht von Chloroform — von diesem bereits in der Kälte — aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blautichig grüner Farbe.

Aus Formazylphenylketon werden ähnliche Derivate erhalten wie aus Formazylmethylketon. Näheres darüber wird später in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Witter mitgetheilt werden.

Hrn. de Gruyter, welcher uns bei einzelnen der beschriebenen Versuche auf's Beste unterstützt hat, sagen wir unsern verbindlichsten Dank.

529. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf β -Ketonsäuren.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(VII. Mittheilung über gemischte Azokörper.)

(Eingegangen am 1. December.)

Die beim Studium gemischter Azoverbindungen gesammelten Ergebnisse sind kürzlich¹⁾ von H. v. Pechmann und von mir gleichzeitig in Form einiger allgemeiner Sätze zusammengefasst worden. Wenn unsere beiderseitigen Resultate auch im Grossen und Ganzen iden-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 3175 u. 3201.

tisch sind, so bleiben doch einzelne Differenzen bestehen, welche mir Veranlassung gaben, meine früheren Versuche theils zu wiederholen, theils zu vervollständigen. Wenn ich auf dieselben heute zurückkomme, so geschieht es nur in der Absicht, dadurch das Verständniss für die anscheinend verworrenen und unübersichtlichen Reactionen zu fördern, welche zwischen β -Ketonsäuren und Diazobenzol stattfinden.

v. Pechmann's Ausführungen gipfeln in dem Satz:

»Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone von der Formel $C_6H_5NH \cdot N = C < \begin{smallmatrix} X \\ Y \end{smallmatrix}$ werden X und Y in Form ihrer Hydroxylverbindungen abgespalten und gleichzeitig durch die Gruppe $C_6H_5 \cdot N_2$ ersetzt unter der Voraussetzung, dass X und Y Wasserstoff, Carboxyl, Carboxäthyl oder ein Säureradical ist«.

Dieselbe Gesetzmässigkeit habe auch ich — nur in anderer Form — aus meinen Versuchen abgeleitet, indem ich ausführte, dass die Hydrazone unter der Einwirkung des Diazobenzols einen der »Acetessigätherspaltung« analogen Process durchmachen oder richtiger durchmachen können. Ich behauptete indess weniger als Hr. v. Pechmann, insofern ich unter die durch den Diazobenzolrest ersetzbaren Radicale die Carboxäthyl- und die Benzoylgruppe nicht mit aufnahm¹⁾. Dieser Umstand ist nicht ohne Bedeutung, weil — wie ich zeigen werde — erst durch den Hinweis auf ihn die Gesetzmässigkeit klar erkannt wird, welche die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigsäure, ihre Homologen und Benzoylessigsäure beherrscht.

Ich habe die Ablösung der Carboxäthylgruppe unter dem Einfluss des Diazobenzols in keinem Falle beobachten können und komme auf Grund mehrfacher Erfahrung zu der Ansicht, dass der Process:

nicht realisirbar ist²⁾. Um meiner Sache gewiss zu sein, habe ich neuerdings folgende Versuche ausgeführt:

I.

a) 1.30 g Acetessigäther (1 Molekül) werden in eiskalter, verdünnter Natronlauge gelöst und sofort in eine stark gekühlte »alka-

¹⁾ Bez. des Carboxäthyls s. die Gleichungen S. 3209 u. 3210; bez. des Benzoyls die Anmerkung S. 3210.

²⁾ Selbstverständlich unter den Bedingungen, unter welchen diese Versuche stets ausgeführt wurden: 0°, kurze Reaktionsdauer etc. Diese Bemerkung gilt natürlich auch für das Verhalten der Benzoylgruppe (s. später). Es ist wohl möglich, dass bei längerer Versuchsdauer, Anwendung von Natriumalkylat etc. Verseifung und dann natürlich Abspaltung eintritt.

lische Diazolösung¹⁾ (bereitet aus 2.79 g Anilin = 3 Moleküle) unter Umrühren hinzugegeben. Das Reactionsproduct schied sich nach wenigen Augenblicken in hochrothen Flocken ab und wurde nach zwei bis drei Minuten mit Aether ausgeschüttelt²⁾. Die ätherische Lösung — mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit — hinterliess eine mit Spuren von Harz durchsetzte rothe Krystallmasse, aus welcher durch Verreiben auf porösem Thon harte bei 110° schmelzende, rothe Nadeln (1.6 g) gewonnen wurden. Dieselben waren bereits in diesem Zustand nahezu und nach einmaliger Krystallisation vollständig reiner Formazylcarbonsäureäther. (Tombakbraune, intensiv atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 117°, in Schwefelsäure rothviolett löslich.) Die allerletzten, alkoholischen Mutterlangen (1—2 ccm.) hinterliessen neben den Nadeln des Aethers Spuren eines rothen Harzes, welches sich mit rein rothvioletter Farbe in conc. Schwefelsäure auflöste und für die Gegenwart selbst nur geringer Mengen Phenylazoformazyl keinerlei Anhaltspunkte darbot. (Stäubchen von letzterem, welches sich grünblau in Schwefelsäure löst, wandeln die rothviolette Farbe der schwefelsauren Formazylcarbonätherlösung in reines Blau um.)

Von den mit der Methylengruppe des Acetessigäthers verbundenen Atomgruppen war also nur das Acetyl (nicht das Carboxäthyl) abgespalten und durch den Phenylazorest ersetzt worden:

b) Als Acetessigsäure (1 Molekül) zu einer stark alkalischen Lösung von 3 Molekülen Diazobenzol unter den üblichen Cautelen hinzugegeben wurde, schied sich sofort ein rother, durch eingeschlossene Gase blasig aufgetriebener, harziger Niederschlag aus, welcher — theils herausgefischt, theils abfiltrirt — mit Eiswasser gewaschen und getrocknet wurde. In diesem Zustand stellte er eine dunkelrothe, intensiv grün schillernde, klebrige Harzmasse dar, welche sich durch zweimalige Krystallisation aus kochendem Alkohol in schwarzrothe, atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 162° — reines Phenylazoformazyl — verwandelte.

¹⁾ Darunter wird stets eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid verstanden, welche unter Rühren und Kühlung in eine zehnprocentige Kalilösung eingegossen wird, die das dreifache Gewicht KHO vom angewandten Anilin enthält.

²⁾ Auf diese Weise beugt man der sehr starken Verharzung vor, welche sonst während des Filtrirens eintreten würde.

In diesem Falle (Anwendung der freien Säure) war also nicht nur die Acetyl-, sondern auch die Carboxylgruppe abgespalten worden:

II.

a) Um zu prüfen, ob der der folgenden Gleichung entsprechende Vorgang

stattfindet, wurden 1.1 g Formazylcarbonäthyläther (1 Molekül) in absolutem Alkol gelöst, auf 0° abgekühlt, mit einer sehr concentrirten Lösung von 1.5 g Kali und dann mit einer aus 0.47 g Anilin (= 1.3 Molekül) bereiteten Diazobenzolchloridlösung versetzt. Nach 5 Minuten langem Stehen wurde die in Folge von Gasentwicklung etwas schäumende Flüssigkeit auf Eiswasser gegossen und von dem sofort ausfallenden, rothen, flockigen Niederschlag abfiltrirt. Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, erwies er sich als unveränderter Formazylcarbonäther (Schmelzpunkt 117°). Irgend welche Andeutungen für die Bildung von Phenylformazyl (die sich wohl durch die Farbe der Schwefelsäurelösung hätte verrathen müssen) waren beim Aufarbeiten der Mutterlaugen nicht zu erkennen. Wie das Rohproduct waren auch die zuletzt hinterbleibenden Harze rein rothviolett in Schwefelsäure löslich.

Also auch hier keine Ablösung der Carboxäthylgruppe.

b) Als dagegen Formazylcarbonsäure (1 Molekül) mit alkalischem Diazobenzol (1 Molekül) combinirt wurde (man benöthigt hier natürlich keinen Alkohol zum Lösen), verwandelte sie sich in Phenylazoformazyl, welches — nach einmaliger Krystallisation rein — auf diesem Wege am bequemsten zu erhalten ist:

III.

a) Benzoylessigester (1 Mol.) wurde in eiskalter verdünnter Natronlauge gelöst und sofort mit 3 Molekülen alkalischem Diazobenzol in Reaction gebracht. Die Aufarbeitung war genau die gleiche wie die unter 1a) beim Acetessigäther beschriebene. Der Aether hinterliess ein gelbbraunes Oel, welches bald zu dicken Prismen erstarrte und

sich durch Krystallisation aus Ligoïn in hell bernsteingelbe, stark lichtbrechende Nadeln vom constanten F. P. 65° verwandelte. Letztere, reiner Phenylhydrazonbenzoylameisenäther, gaben mit alkoholischem Kali verseift, die von mir schon vor 7 Jahren¹⁾ beschriebene Phenylhydrazonbenzoylameisensäure (citronengelbe, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 142°) und gleichzeitig das bei der Verseifung so leicht entstehende Phenylglyoxylmonohydrazon²⁾. Harz war nur spurenweis gebildet und durch Auflösen des ursprünglichen Aetherrückstandes in kochendem Ligoïn entfernt worden.

Der Reactionsverlauf, welcher der Gleichung

entspricht, zeigt, dass auch hier — trotz des grossen Ueberschusses an Diazobenzol — die Carboxäthylgruppe nicht vom »Hydrazonkohlenstoffatom« getrennt worden ist. Bemerkenswerth ist, dass in den Acetessigäther unter genau denselben Bedingungen zwei Diazoreste (unter Abspaltung von Acetyl) eintreten (s. oben). Der genannte, bei 65° schmelzende Aether zeigt übrigens die Bülow'sche Reaction der Hydrazone in typischer Weise: die citronengelbe Farbe der conc. schwefelsauren Lösung schlägt durch einen Tropfen Bichromat in dunkelroth um. Ebenso verhält sich das Keton.

b) Als Benzoylessigsäure mit alkalischem Diazobenzol (es wurden von letzterem sogar nur zwei Moleküle angewendet) combinirt wurde, entstand überaus leicht das auch auf diesem Weg bequem zugängliche Formazylphenylketon, welches nach einmaliger Krystallisation rein war (Schmelzpunkt 141—142°); wieder war also die Ablösung der freien Carboxylgruppe anstandslos vor sich gegangen:

Aus dem zuletzt (unter III) geschilderten Reactionsverlauf erkennt man noch eine weitere Thatsache: die Benzoylgruppe haftet — im Gegensatz zum leicht ablösbaren Acetyl — sehr fest am Kohlenstoffatom der Hydrazongruppe; bei der Einwirkung des Diazobenzols auf Benzoylessigäther oder -säure war sie in verschwindendem Maasse oder überhaupt nicht eliminirt worden, denn die Bildung von

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2564.

²⁾ Dieses Hydrazon zeigt eigenthümliche Schmelzpunktsverhältnisse, welche fast den Eindruck machen, als ob zwei stereomere Formen existiren. Ich habe diese Dinge bisher nicht untersuchen können, hoffe, dies aber später nachzuholen.

Formazylcarbonäther oder Phenylazoformazyl, welche unter dieser Voraussetzung hätte stattfinden müssen und auf welche sorgfältig geachtet wurde, wäre bei nahezu harzfrei verlaufenden Processen sicherlich nicht übersehen worden. Bei IIIa namentlich konnte man schon aus der gelbbraunen Farbe des Rohproducts und seiner Lösungen auf die Abwesenheit irgendwie nennenswerther Mengen von Formazylverbindungen schliessen.

Um die Frage nach der Haftenergie des Benzoylradicals an einem weiteren Beispiel zu studiren, wurden 0.82 g Formazylphenylketon (1 Mol.) in eiskalter alkoholischer Lösung mit 1.15 g Kaliumhydroxyd und einer aus 0.23 g Anilin (1 Mol.) bereiteten concentrirten Diazobenzolchloridlösung vermischt. Nach 5 Minuten wurde auf Eiswasser gegossen und der hellrothe krystallinische Niederschlag (nach sorgfältigem Auswaschen) systematisch aus Alkohol umkrystallisirt. Die ersten drei Fractionen erwiesen sich als unverändertes Formazylphenylketon, denn sie zeigten den richtigen Schmelzpunkt (1 resp. 2° zu niedrig) und die charakteristische Schwefelsäurefärbung. Nur die letzten Mutterlaugen hinterliessen einen nicht ganz harzfreien Rückstand, welcher mit Schwefelsäure übergossen neben den rothvioletten Schlieren des reinen Formazylphenylketons vereinzelte blaugrüne Zonen erkennen liess; die Farbe des Ganzen war daher beim Verrühren rein blau. Hier scheinen also thätssächlich geringe Mengen von Phenylazoformazyl

gebildet worden zu sein — indess so wenig, dass es nicht gelang, ihrer in Substanz habhaft zu werden.

Ich komme also zu dem Resultat, dass der Ersatz der Benzoyl- durch die Phenylazogruppe entweder garnicht oder nur in äusserst geringem Maasse stattfindet. Berücksichtigt man diese und zugleich die zuvor bezüglich des Carboxäthyls festgestellte Thatsache, so sind die bei der Wechselwirkung zwischen Diazobenzol und β -Ketonsäuren beobachteten Reactionsverhältnisse unter Zugrundelegung des am Anfang erwähnten und jetzt etwas eingeschränkten Satzes leicht verständlich und sogar vorausszusehen.

Acetessigäther- resp. -säure erzeugt mit dem genannten Reagens — je nach der Versuchsanordnung — nicht weniger als 5 verschiedene Producte, von welchen bisweilen mehrere gemeinschaftlich auftreten:

1. Aether (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Benzolazoacetessigäther¹⁾

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte X, 2075 und Züblin, diese Berichte XI, 1418 (»Aether« = Acetessigäther).

2. Aether (1 Mol.) und Diazo (2 Mol.) geben Formazylcarbonäther (mit freiem Alkali)

3. Aether (1 Mol.) und Diazo (3 Mol.) geben Formazylcarbonäther (mit freiem Alkali).

Bei Anwendung des Aethers sind also nicht mehr als 2 Diazo-
reste einführbar.

4. Säure¹⁾ (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Brenztraubenaldehydrazon²⁾ (in essigsaurer Lösung)

Gleichzeitig entsteht etwas Formazylmethylketon³⁾

5. Säure (1 Mol.) und Diazo (2 Mol.) geben Formazylmethylketon⁴⁾ (mit kohlensaurem Alkali).

6. Säure (1 Mol.) und Diazo (3 Mol.) geben Phenylazoformazyl⁵⁾ (mit freiem Alkali)

Derselbe Vorgang findet accessorisch auch bei 5. statt, wenn man mit freiem Alkali operirt⁶⁾.

Alkylirter Acetessigäther- resp. Säure erzeugt mit Diazobenzol folgende Producte:

1) Aether (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Hydrazonbrenztraubenäther⁷⁾

1) = Acetessigsäure.

2) Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. 247, 218.

3) Bamberger, diese Berichte XXIV, 3261.

4) S. vorangehende Mittheilung.

5) S. Anfang der Mittheilung.

6) Bamberger, diese Berichte XXIV, 3264.

7) Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. 247, 208.

2. Säure (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Diacetylmonophenylhydrazon¹⁾

3. Säure (1 Mol.) und Diazo (2 Mol.) geben Methylformazyl²⁾

Benzoylessigäther- resp. Säure endlich verhält sich folgendermaassen:

1. Aether (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Benzoylglyoxalätherhydrazon³⁾

Aether (1 Mol.) und Diazo (3 Mol.) geben (mit freiem Alkali) dasselbe Resultat (s. oben).

2. Säure (1 Mol.) und Diazo (1 Mol.) geben Phenylglyoxaldehydrazon und Formazylphenylketon⁴⁾ (in essigsaurer Lösung)

3. Säure (1 Mol.) und Diazo (2 Mol.) geben Formazylphenylketon⁵⁾ (mit freiem Alkali)

¹⁾ Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. 247, 218.

²⁾ Eigene unveröffentlichte Versuche, welche indess mit Vorbehalt gegeben werden, da dieselben noch nicht abgeschlossen sind.

³⁾ Bamberger und Calmann, diese Berichte XVIII, 2563 und Stierlin, diese Berichte XXI, 2120.

⁴⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen, s. a. v. Pechmann, diese Berichte XXV, 3180.

⁵⁾ S. den Anfang der Mittheilung.

4. Säure (1 Mol.) und Diazo (3 Mol.) geben ebenfalls Formazylphenylketon.

Das Hydrazone des sauren Malonäthers giebt Formazylcarbonäther (v. Pechmann, S. 3177),

Aus dieser allgemeinen Uebersicht geht übrigens noch eine (schon aus meiner letzten Mittheilung zu entnehmende) Thatsache hervor, welche beachtet zu werden verdient: die Aufspaltung der Hydrazone geht nicht immer unter dem Einfluss des Diazobenzols vor sich. Ob und in welchem Maasse dieselbe zur Geltung kommt, hängt von der Versuchsanordnung ab. In essigsaurer Lösung habe ich z. B. die Elimination der Acetylgruppe niemals, wohl aber diejenige des Carboxyls beobachtet. Auch kohlen-saures Alkali scheint zur Ablösung des Säureradicals nicht ausreichend, während freies Alkali dieselbe begünstigt, ohne sie indess unbedingt herbeiführen zu müssen¹⁾.

Bei der Ausführung der in dieser Mittheilung erwähnten Versuche hatte ich mich der ausgezeichneten Hülfe des Hrn. Dr. Hugo Witter zu erfreuen.

¹⁾ Beiläufig sei erwähnt, dass ich die Hydrazonspaltung auch beim Phenylazo- β -naphthol auszuführen versuchte:

Es wurde indess nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten. Der entsprechende Versuch soll auch mit Succinylbernsteinäther ausgeführt werden.

Nächste Sitzung: Montag, 12. December 1892, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
 übernächste Sitzung: Montag, 9. Januar 1893, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
 im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
 Georgenstrasse 35.