

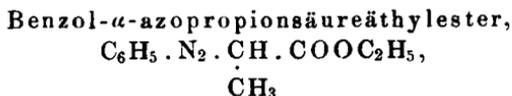
605. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Ueber  
Benzolazo- und Benzolhydrazofettsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. October.)

Die von verschiedenen Forschern unternommenen Versuche zur »Säurespaltung« des Benzolazoacetessigesters, um dadurch zur Benzolazoessigsäure zu gelangen, sind bisher erfolglos geblieben<sup>1)</sup>.

Bei einem in anderer Absicht ausgeführten Versuch, durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die Natriumverbindung des Methylacetessigesters den Benzolazomethylacetessigester darzustellen, fanden wir nun, dass die Diazogruppe unter Verdrängung der Acetylgruppe in das Molekül des Methylacetessigesters eintritt, wobei der Aethylester der Benzol- $\alpha$ -azopropionsäure glatt entsteht.



nach der oben angeführten Methode dargestellt und durch Umkrystallisiren, zuerst aus Alkohol, später aus Ligroin, gereinigt, bildet gelbliche, bei 117° schmelzende, flache Nadeln. Die alkoholische Lösung setzt grössere Krystalle ab.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	64.1	64.1 pCt.
H	6.8	6.8 >
N	13.6	13.7 >

Benzol- $\alpha$ -azopropionsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ , wird beim Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali oder Natron leicht erhalten. Die durch Salzsäure gefällte Säure krystallisirt aus heissem Benzol in gelblichen Nadelchen, welche bei 182° unter Gasentwicklung schmelzen.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	60.7	60.6 pCt.
H	5.6	5.7 >
N	15.7	15.7 >

Die Metallsalze besitzen keine sehr einladenden Eigenschaften und sind bis jetzt nicht analysenrein erhalten worden.

Erhitzt man die Säure auf den Schmelzpunkt bis zum Aufhören der Gasentwicklung und zieht die erkaltete, halbflüssige Masse mit Alkohol aus, so gehen Anilin und harzige Substanzen in Lösung, und

<sup>1)</sup> Vergl. Züblin, diese Berichte XI, 1419 und v. Richter und Münzer diese Berichte XVII, 1926.

es bleibt ein schwach gelbes krystallinisches Pulver zurück, welches von fast allen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wird und die Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}N_4$  besitzt. Man kann es nach der Gleichung entstanden denken:



Bei gemässiger Reduction mit Natriumamalgam wird die Säure in Benzol- $\alpha$ -hydrazopropionsäure,

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH \cdot COOH$$

$$CH_3$$

verwandelt.

Diese Säure krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Nadelchen, welche sich an der Luft, besonders in feuchtem Zustand, allmählich gelb färben. Sie schmilzt unter Gasentwicklung bei  $162^\circ$ . Sie ist in überschüssiger Salzsäure löslich und daraus durch sorgfältigen Alkalizusatz wieder fällbar.

Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$		Gefunden
C	60.0	60.1 pCt.
H	6.7	6.8 »
N	15.5	15.6 »

Bei erschöpfender Behandlung mit Natriumamalgam zerfällt Benzol- $\alpha$ -azopropionsäure in Anilin und Alanin (letzteres wurde analysirt), wodurch die durch ihren Namen ausgedrückte Constitution zur Genüge bewiesen wird.

Ferner sind folgende Verbindungen dargestellt und analysirt worden:

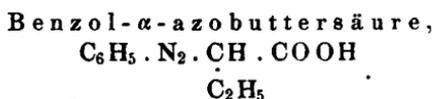
*o*-Toluol- $\alpha$ -azopropionsäure,  $C_{10}H_{12}N_2O_2$ . Kleine gelbliche Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt  $156^\circ$ . Der Ester konnte nicht zum Erstarren gebracht werden und wurde deshalb nicht analysirt, sondern gleich verseift.

*o*-Toluol- $\alpha$ -hydrazopropionsäure,  $C_{10}H_{14}N_2O_2$ . Kleine weisse Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzpunkt  $143^\circ$  — möglicherweise zu niedrig.

*p*-Toluol- $\alpha$ -azopropionsäureäthylester,  $C_{12}H_{16}N_2O_2$ . Gelbliche Blättchen aus Ligroin. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt  $106^\circ$ .

*p*-Toluol- $\alpha$ -azopropionsäure,  $C_{10}H_{12}N_2O_2$ . Gelbliche Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt  $162^\circ$ .

Benzol- $\alpha$ -azobuttersäureäthylester, aus Aethylnatracetessigester und Diazobenzolchlorid, wurde nur als Oel erhalten und nicht analysirt. Beim Verseifen erhält man



Gelbe, seideglänzende Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt  $152^{\circ}$ .

Benzol- $\alpha$ -hydrazobuttersäure,  $C_{10}H_{14}N_2O_2$ . Weisse Nadelchen aus Methylalkohol. Wird bei ungefähr  $165^{\circ}$  weich, ohne deutlich zu schmelzen.

Ausführlicheres beabsichtigen wir an anderer Stelle mitzuthemen. Einstweilen möchten wir uns das Studium der obigen Reaction — Einwirkung von Diazosalzen auf Monoalkylacetessigester — und der so zu erhaltenden Verbindungen vorbehalten. Wir gedenken auch, die Reaction auf den Mono- und Diacetbernsteinsäureester, sowie auf die Monoalkylmalonsäureester auszudehnen.

London, 29. October. Normal School of Science.

### 608. Victor Meyer: Ueber die negative Natur organischer Radicale.

(Eingegangen am 1. November.)

In der kurzen Notiz »Ueber die negative Natur der Phenylgruppe«, welche ich vor einiger Zeit veröffentlichte<sup>1)</sup>, habe ich ein Arbeitsgebiet skizzirt, welches seither in meinem Laboratorium nach verschiedenen Richtungen durchforscht worden ist. Infolge unerwarteter Beobachtungen, die ich weiter unten besprechen werde, haben die Untersuchungen eine viel grössere Ausdehnung gewonnen, als ich anfangs erwartet hatte, und es liegen jetzt schon mehrere grössere Abschnitte des Gebiets vollständig bearbeitet vor. Wenn ich trotzdem seit jener ersten Notiz über den Gegenstand nichts publicirt habe, so geschah dies, weil die verschiedenen Einzelarbeiten sämmtlich unter einander im Zusammenhange stehen und zu dem Zwecke unternommen worden sind, wennmöglich ein den neuen Erscheinungen zu Grunde liegendes allgemeines Gesetz zu finden. Es erschien mir daher zweckmässig, dieselben gemeinschaftlich zu veröffentlichen und mit der Publication zu warten, bis wenigstens die Hauptfragen, die infolge der ersten Beobachtungen entstanden sind, eine bestimmte Antwort erhalten haben. Ich ersehe indessen aus Publicationen in dem Ferienhefte der »Berichte«, dass meine erste Notiz, vielleicht infolge ihrer etwas zu knappen Fassung, stellenweise übersehen worden ist, und ich erlaube mir daher heute, den Inhalt der im letzten Semester

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 534.