

**702. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Ueber sogenannte »gemischte Azoverbindungen«.**

(Eingegangen am 17. December.)

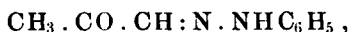
In unserer letzten Mittheilung über Benzol- $\alpha$ -azopropionsäure machten wir darauf aufmerksam, dass diese Säure mit der Phenylhydrazinbrenztraubensäure von E. Fischer und Jourdan höchst wahrscheinlich identisch sei. Ein weiterer Vergleich der nach unserer Methode dargestellten Säure mit der Fischer-Jourdan'schen hat diese vermuthete Identität bestätigt.

Wir glauben nun, durch weiter unten zu besprechende Versuche beweisen zu können, dass diejenigen sogenannten »gemischten Azoverbindungen«, welche durch Einwirkung von Diazosalzen auf Verbindungen vom Acetessigestertypus entstehen, in Wirklichkeit Hydrazide sind. Es gilt dieser Beweis, streng genommen, bis jetzt nur für das von uns untersuchte »Benzolazoaceton«; triftige Analogiegründe führen uns aber dazu, die so gewonnene Anschauung auf die anderen Verbindungen dieser Klasse auszudehnen.

Wie wir erst kürzlich mittheilten, lässt sich im »Benzolazoaceton« durch Einwirkung von Natriumäthylat und Jodalkyl ein Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzen. Nach der damals herrschenden Ansicht über die Constitution des »Benzolazoacetons« konnten die so zu erhaltenden Verbindungen nur die Formel:



besitzen. Ist dagegen das »Benzolazoaceton« ein Hydrazid von der Formel:



so würde vermuthlich die Alkylgruppe am Stickstoff zu stehen kommen. Zwischen den beiden Formeln liesse sich durch Reduction eines Alkylderivates entscheiden, indem man einerseits Anilin, andererseits ein alkylirtes Anilin erhalten sollte.

Da aber diese Alkylderivate nur schwer in grösserer Ausbeute zu erhalten sind und die Reinigung kleinerer Mengen von Alkylanilinen keine leichte Aufgabe ist, zogen wir vor, durch Einwirkung von Natriumäthylat und Chloressigsäureäthylester die Gruppe  $-\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  in das »Benzolazoaceton« einzuführen und die daraus zu erhaltende Säure zu reduciren. Auf diese Art müsste statt eines Basengemenges eine Säure und eine Base bei der Reduction entstehen, was die Trennung der Producte sehr erleichtern würde. Zweitens wäre, zur Beantwortung der vorliegenden Frage, nur zwischen Anilin und Anilidoessigsäure, statt zwischen Anilin und etwa Methylanilin zu unterscheiden.

Der wie oben angegeben dargestellte Ester<sup>1)</sup> wurde gleich mit Kalilauge verseift. Die durch Salzsäure gefällte und aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirte Säure bildete gelbe, bei 161—162° unscharf unter starker Zersetzung schmelzende Nadeln. Die Analyse stimmte zur erwarteten Formel  $C_{11}H_{12}N_2O_3$ .

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
C 60.0	59.9 pCt.
H 5.5	5.6 »
N 12.7	13.3 »

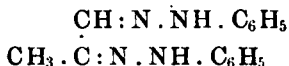
Bei der Reduction, sowohl mit Natriumamalgam, als mit Zinn und Salzsäure, wurde Anilidoessigsäure erhalten, welche bei 126—127° schmolz und mit einer Probe einer aus Bromessigsäure und Anilin dargestellten Säure in allen Punkten übereinstimmte. Bei der Analyse wurde gefunden: N 9.6; berechnet für  $C_8H_9NO_2$ : 9.3 pCt. Anilin wurde nicht gebildet, dagegen trat bei der Reduction mit Natriumamalgam starker Kettingeruch auf.

Die Säure  $C_{11}H_{12}N_2O_3$  hat folglich die Constitution



und das »Benzolazoaceton« besitzt die oben angegebene Hydrazidformel.

Als Bestätigung dieser Ansicht darf Folgendes gelten. Vor Kurzem hat v. Pechmann aus Methylglyoxal und Phenylhydrazin die Verbindung



dargestellt, welche sich, wie dieser Forscher zeigt, ebenfalls aus Isonitrosoaceton und überschüssigem Phenylhydrazin erhalten lässt. Ist nun die obige Ansicht über die Constitution des »Benzolazoacetons« richtig, so sollte dessen Phenylhydrazinverbindung mit der v. Pechmann'schen Verbindung identisch sein. Dies ist in der That der Fall. Wir haben die Verbindung aus »Benzolazoaceton« und Phenylhydrazin dargestellt und mit der aus Isonitrosoaceton und Phenylhydrazin zu erhaltenden verglichen. Beide krystallisiren in völlig gleichen Formen und schmelzen, wie von v. Pechmann angegeben, bei 145°.

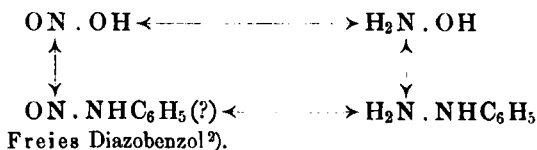
Beide geben mit concentrirter Schwefelsäure, wie wir beobachtet haben, folgende Farbenreactionen. Sie lösen sich mit olivengrüner Farbe, die sehr bald in Schieferblau umschlägt. Bei mehrstündigem Stehen verwandelt sich die Farbe in Violett. Ein Tropfen der blauen

<sup>1)</sup> Einzelheiten über die etwas schwierige Darstellung theilen wir an anderem Orte mit.

oder violetten Lösung in eine Porzellanschale gegossen, giebt beim Anhauchen zuerst eine grüne, später eine gelbe Farbe. Bei der Analyse lieferte unsere Verbindung 22.1 pCt. Stickstoff (berechnet für  $C_{15}H_{16}N_4$ : N 22.2 pCt.).

Nach dem Ergebniss dieser Versuche möchten wir auch die von uns aus Monoalkylacetessigestern und Diazosalzen dargestellten »Benzolazofettsäuren«<sup>1)</sup> als Hydrazide betrachten. In ihren Bildungsweisen und in der Art, wie die Stickstoffgruppe an die Fettgruppe gebunden ist, sind sie den Isonitrosofettsäuren analog. Man hat die Bildung von Isonitrosopropionsäure aus Methylacetessigester und salpetriger Säure auf der einen Seite und aus Brenztraubensäure und Hydroxylamin auf der anderen Seite; und damit vergleichbar sind die Bildungsweisen von Phenylhydrazinbrenztraubensäure (»Benzolazopropionsäure«): erstens aus Methylacetessigester und Diazobenzolsalzen, und zweitens aus Brenztraubensäure und Phenylhydrazin. In den beiden Fällen, wo Methylacetessigester angewendet wird, findet die Reaction, der Einführung einer zweiwerthigen Gruppe entsprechend, unter gleichzeitiger Verdrängung von Wasserstoff (resp. Natrium) und Acetyl statt.

Der Parallelismus zwischen salpetriger Säure und Diazobenzol bei der Bildung von Isonitrosoverbindungen und Hydraziden würde deutlicher hervortreten, wenn man das freie Diazobenzol als Anilid der salpetrigen Säure betrachtete. Man könnte dann auch die Bildung der Hydrazide mittelst Diazobenzol ohne Zuhülfenahme einer Umlagerung erklären. Folgende Zusammenstellung würde die gegenseitigen Beziehungen der vier Substanzen, welche zur Bildung von Isonitrosoverbindungen resp. Hydraziden führen können, erläutern:



Wir gedenken, durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf die Metallverbindungen des Diazobenzols und nachherige Reduction der etwa zu erhaltenden Aether Aufschluss über die Constitution des Diazobenzols zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2942.

<sup>2)</sup> Ein Diazobenzol von dieser Constitution würde mit Säuren unter Wasserabspaltung Salze von der von Strecker angegebenen Formel liefern.

Nach obiger Vorstellung dürften auch Nitrosamine secundärer Basen im Stande sein, mit Acetessigester zu reagieren.

Als wahre gemischte Azoverbindung ist wohl Fischer und Ehrhard's Azophenyläthyl zu betrachten, welches von dem isomeren Aethylidenphenylhydrazin ganz verschieden ist.

Die Frage, ob die Benzolazonaphtole Azoverbindungen oder Hydrazide sind, ist schon von Zincke<sup>1)</sup> erörtert worden. Durch Reduction der Alkylverbindungen liesse sich auch hier eine Entscheidung treffen. Ferner könnte man durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf  $\alpha$ -Naphtochinon Zincke und Bindewald's Methyläther des Benzolazo- $\alpha$ -naphtols resp. ein Isomeres erhalten, was ebenfalls zu einer Entscheidung führen könnte.

Diesbezügliche Versuche beabsichtigen wir auszuführen.

London, 15. December. Normal School of Science.

**708. Rob. Mauzelius: Ueber die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzsaures  $\alpha$ -Naphtylamin bei niedriger Temperatur.**

(Eingegangen am 22. December.)

O. Witt hat eine Naphtylaminsulfonsäure beschrieben, die er durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzsaures  $\alpha$ -Naphtylamin bei niedriger Temperatur erhalten hat<sup>2)</sup>.

Diese Säure habe ich unter Leitung des Hrn. Prof. F. T. Cleve etwas näher studirt, um ihre Constitution möglicherweise herauszufinden. Die Säure wurde genau nach Witt's Vorschriften dargestellt, doch habe ich sie nach einer anderen Methode gereinigt. Das rohe Calciumsalz wurde nämlich in Wasser gelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen. Dabei schied sich ein Theil des Salzes in grossen, dünnen, fast farblosen Blättern aus. Die Mutterlauge wurde eingeengt und so wurden neue Mengen des Salzes gewonnen. Sämmtliche Krystallisationen wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Das Salz wurde auf ein Saugfilter gebracht, mit wenig Alkohol ausgewaschen und so gleich rein erhalten.

Die Säure, aus dem so erhaltenen Calciumsalze ausgefällt, besteht aus feinen Nadelchen, die nur eine geringe Neigung besitzen, sich an der Luft zu färben. Diese Säure wurde mittelst salpetriger Säure in die entsprechende Diazoverbindung, und diese durch Kochen mit con-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 3026.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 578.