

## HANS VON PECHMANN.

---

»Narrare la vita degli amici è revivere la propria gioventù«, lautet das Motto, welches A. W. von Hofmann der klassischen Biographie seines Studiengenossen A. Wurtz vorangestellt hat. Die Wahrheit dieses Satzes kam mir so recht zum Bewusstsein, als ich, der ehrenvollen Aufforderung des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft nachkommend, die folgende Lebensskizze meines Freundes Hans von Pechmann niederschrieb.

Hans Freiherr von Pechmann wurde am 1. April 1850 in der altherwürdigen Reichsstadt Nürnberg geboren als das einzige Kind des dortigen Arztes, Hans Freiherrn von Pechmann, und seiner Gemahlin Mathilde, geborenen Beckh, welche einer sehr angesehenen, von Schwabach nach Nürnberg übergesiedelten Fabricantenfamilie entstammte.

Der Ursprung des schon lange in Bayern ansässigen, weitverzweigten Geschlechts<sup>1)</sup> der Freiherren von Pechmann weist nach Sachsen hin. Ein Vorfahre unseres Hans von Pechmann, der Oberstlieutenant und Interimscommandant des kurbayrischen Infanterie-Leibregiments Martin Günther von Pechmann, drang bei der Eroberung von Ofen am 2. September 1686 als Erster durch eine Bresche in die von den Janitscharen vertheidigte Burg ein. Als die Türken nun nach fast anderthalbhundertjährigem Besitz Ofen räumten und sich auf Belgrad zurückzogen, war es wiederum dieser Martin Günther von Pechmann, welcher sich bei der Eroberung Belgrads durch den Kurfürsten Max Emanuel von Bayern durch Tapferkeit und Heldenmuth auszeichnete. Der Kurfürst beförderte ihn daraufhin zum General der Artillerie. Der vorgenannte Martin Günther und

---

<sup>1)</sup> Die Nachrichten über die Vorfahren und die Eltern meines Freundes von Pechmann verdanke ich der Liebenswürdigkeit seines Veters, des Hrn. Regierungsrath Freiherrn von Pechmann, Bezirksamtman in Dillingen a/D.



*N. v. Perlmann*

sein Bruder, der Diplomat und Gesandte Anton Ludwig von Pechmann, wurden wegen ihrer grossen Verdienste um das Reich 1698 durch Kaiser Leopold I. in den erblichen Freiherrnstand erhoben. Martin Günther von Pechmann fiel am 7. Juni 1702 bei der Einnahme von Ulm. Zahlreiche Angehörige der Familie von Pechmann bekleideten später in Bayern hohe Stellungen im Staats-, Kriegs- und Kirchen-Dienst.

Das Elternhaus unseres Hans v. Pechmann stand auf der Pegnitz-Insel Schütt in Nürnberg und ist jetzt neueren Bauten gewichen. Die Mutter verlor der junge Hans schon im zehnten Lebensjahre; Vater und Sohn scheinen ziemlich abgeschlossen von der übrigen Welt in dem kleinen Hause auf der Insel Schütt gelebt zu haben. Der Vater war ein sehr beliebter Kinderarzt; er wird als ein geistvoller, in seinen Lebensgewohnheiten sehr origineller Herr geschildert, von grosser Anspruchslosigkeit und Einfachheit. Von seinem Vater lernte der Sohn unter anderem auch Kochen; gemeinsamen Spaziergängen mit demselben verdankte er seine Kenntnisse in der Pflanzenkunde.

Den ersten Unterricht erhielt der junge Hans im Elternhause durch Privatlehrer. Später kam er in die deutsche und dann in die Latein Schule; im Jahre 1864 trat er in das damals neugegründete Realgymnasium seiner Vaterstadt ein. In einer der unteren Klassen scheint der junge Hans v. Pechmann seine Sache so gut gemacht zu haben, dass die Lehrer das Pensum des betreffenden Jahres da capo verlangten. Seitdem war aber der Ehrgeiz in ihm erwacht, sodass er bis zur Absolvierung des Realgymnasiums im Herbst 1868 stets einer der Ersten in seiner Klasse war. Das Abiturienten-Examen bestand er mit der ersten Note und als Erster unter neun Schülern. Dem Maturitätszeugnisse zufolge waren namentlich seine Leistungen in den mathematischen und naturwissenschaftlichen Disciplinen, sowie im Zeichnen und Modelliren sehr gute. Der jetzige Rector des Nürnberger Realgymnasiums, Hr. Dr. W. Vogt, ein Altersgenosse Pechmann's dem ich für diese Informationen zu bestem Dank verpflichtet bin, theilt mir mit, Hans v. Pechmann sei als vorzüglicher Schüler bekannt gewesen; in seinem Verkehr habe er schon als Junge eine vornehme Zurückhaltung gezeigt.

Im Herbst 1868 bezog Hans v. Pechmann als Student der Naturwissenschaften die Universität München, wo er zunächst drei Semester blieb; dann verbrachte er ein Sommersemester in Heidelberg und kehrte darauf wieder für ein Semester nach München zurück. Im sechsten Semester fasste der flotte Student, der in München und Heidelberg, wie es scheint, nicht recht zum Arbeiten gekommen war, den für einen Süddeutschen heroischen Entschluss, nach Greifswald

überzusiedeln. Sein Greifswalder Studiengenosse und Freund Karl von Buchka theilt mir mit, eine Wette sei mit Schuld daran gewesen, dass die Wahl auf Greifswald gefallen sei, weil einer seiner Münchner Corpsbrüder behauptet habe, in jener »ultima Thule« könne es ein Süddeutscher überhaupt nicht aushalten. Jedenfalls hat Pechmann diese Wette glänzend gewonnen, da er dort 5—6 Semester blieb. Dass ein bayrischer Student die Universität Greifswald aufsucht, wird damals noch seltener vorgekommen sein als heutzutage, und man kann sich denken, mit welcher Freude der Süddeutsche, der so schneidig und doch, wenn er einmal aufthaute, so gemütlich war, und der so vergnügte bayrische Lieder und Schnadahüpfeln zu singen wusste, von seinen Greifswalder Commilitonen aufgenommen wurde. Uebrigens hat Pechmann in Greifswald wirklich eifrig studirt und gearbeitet. Am 16. Mai 1874 promovirte er dort auf Grund einer unter Limpricht's Leitung ausgeführten Experimentalarbeit: »Ueber die Sulfosäuren des Paratoluidins«.

Mit der Promotion waren nun aber die Lehr- und Wander-Jahre keineswegs abgeschlossen. Pechmann war durchaus kein Wunderknabe, der die chemische Welt durch frühzeitige Entdeckungen verblüfft hätte. Es dauerte ziemlich lange, bis das heilige Feuer des Forscherdranges in ihm entzündet war, das dann aber auch um so kräftiger und nachhaltiger brannte. Er gleicht darin Peter Griess, der ja ebenfalls lange Zeit zum Reifen gebrachte, und der nach A. W. v. Hofmann's schöner Schilderung viele Aecker seines Vaters verstudirte, um dann bis zu seinem Lebensende in intensivster und erfolgreichster Weise der Forschung obzuliegen. Mit grossem Vergnügen erzählte Pechmann, wie er im Herbst 1886 auf der Berliner Naturforscher Versammlung zwei seiner früheren Universitätslehrer wieder getroffen habe. Dieselben hätten die Hände über dem Kopf zusammengeschlagen in gerechtem Erstaunen darüber, dass aus ihm noch ein so verständiger Chemiker geworden sei.

Zunächst beschloss der junge Doctor, sich ordentlich in der Welt umzusehen und sich in den neueren Sprachen zu vervollkommen. Er ging im Sommer 1874 nach Genf und im December 1875 auf zwei Jahre nach London zu Frankland. Im Laboratorium des berühmten englischen Meisters hat Pechmann, wie aus seinem Londoner Laboratoriums-Journal hervorgeht, mannigfache Versuche mit metallorganischen Verbindungen, mit Aethomethoxalsäure etc. unternommen. Indessen liegt aus der Zeit seines Londoner Aufenthalts (1875—1877) keine Publication vor. Im Herbst 1877 kehrte Pechmann nach Deutschland und zwar an die Universität München zurück, wohin im Herbst 1875 Adolf von Baeyer als Nachfolger Liebig's aus Strassburg übergesiedelt war.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, einige Notizen über die Geschichte des Münchener Laboratoriums einzuschalten, in welchem ja auch unser Pechmann die entscheidende Richtung erhielt, und in welchem er seine schönsten und originellsten Entdeckungen machte. Bekanntlich hatte Liebig sich bei seiner Uebersiedelung von Giessen nach München (1852) ausdrücklich ausbedungen, dass er mit dem zeitraubenden Anfänger-Unterricht im Laboratorium nichts zu thun haben sollte. Es ist daher nicht zu verwundern, dass es im alten Münchener Laboratorium an Raum für Praktikanten fehlte. Dem Nachfolger Liebig's hatte die bayerische Regierung ein grosses Unterrichts-Laboratorium zugesichert, zu welchem im Juni 1876 der Grundstein gelegt, und welches um das alte Liebig'sche Laboratorium herumgebaut wurde. Von Letzterem steht heute noch der grosse Liebig'sche Hörsaal. Das Unterrichts-Laboratorium, welches interimistisch von Baeyer und dem damaligen Extraordinarius Volhard in den Räumen des alten Liebig'schen Laboratoriums eingerichtet worden war, wurde später zum Theil in den heutigen Sammlungs- und Vorbereitungs-Raum für die Vorlesungen, zum Theil in einen zweiten, kleineren Hörsaal umgewandelt.

Als ich Ostern 1876 in das Baeyer'sche Laboratorium zu München eintrat, waren wir ein Dutzend Organiker, von denen die meisten schon promovirt hatten; aus dem damaligen organischen Saal ist später durch Umänderung der jetzige kleine Hörsaal entstanden. In der unter Volhard's specieller Leitung stehenden anorganischen Abtheilung waren 70 Praktikanten in einem ungenügend ventilirten und verhältnissmässig engen Raum (dem jetzigen Sammlungs- und Vorbereitungs-Raum) zusammengepfercht. Einige hervorragend tüchtige, junge Doctoren waren ihrem Lehrer Baeyer von Strassburg nach München gefolgt: das niederrheinische Vetternpaar Emil und Otto Fischer, ferner C. Schraube, damals Privatassistent von Baeyer, jetzt in Ludwigshafen, und E. Hepp, organischer Unterrichtsassistent, jetzt in Höchst. Von jüngeren Organikern, welche sich damals um diese Elitetruppe scharten, nenne ich Paul Friedländer, Georg Fraude, Paul Tönnies und J. B. Burkhart. Es war eine schöne, arbeitsfrohe Zeit, an welche ich stets mit Vergnügen zurückdenke.

Baeyer, der kurz vorher mit Hessert das Phtalid als Lacton der *o*-Carbonsäure des Benzylalkohols erkannt hatte, unterzog damals (unter Assistenz von C. Schraube, A. Schillinger und J. B. Burkhart) die Phtaleine einer erneuten Bearbeitung, welche ihn 1878 zur Erkenntniss führte, dass die Phtaleine Triphenylmethanderivate sind, und dass dieselben sich vom Phtalid durch Ersatz der Methylenwasserstoffe durch Phenolreste ableiten. Nebenher ging Baeyer's Untersuchung und Aufklärung der Natur der Furfurolderivate (Brenzschleim-

säure, Furfuracylsäure und Furfurangelicasäure), und schon erschienen als Vorboten der wieder aufgenommenen grossen Indigo-Arbeiten die Synthesen des Indols aus Aethylanilin und des Oxindols aus Phenyl-essigsäure. Emil Fischer hatte sich nach Beendigung seiner schönen Untersuchungen über die Phenylhydrazinverbindungen mit seinem Vetter Otto Fischer zu gemeinsamer Arbeit verbunden in der Absicht, die leicht zersetzlichen und daher möglichst rasche Verarbeitung erfordernden Diazo- und Hydrazin-Verbindungen aromatischer Polyamine, speciell des Fuchsins und des Leukanilins, zu studiren. Diese Untersuchung führte bekanntlich zu einer von der bis dahin herrschenden Annahme vollständig abweichenden Auffassung des Fuchsins und der von ihm derivirenden Farbstoffe, welche als Derivate des Triphenylmethans erkannt wurden. Im Spätherbst 1877 gelang dann die Ueberführung des Triphenylmethans in *p*-Leukanilin, und ich erinnere mich noch deutlich des Jubels, mit welchem der organische Saal das Gelingen dieses »experimentum crucis«, — das Auftreten der Fuchsinfärbung bei vorsichtigem Erhitzen des salzsauren Triamidotriphenylmethans auf dem Platinblech — begrüßte. Otto Fischer hatte kurz vorher die den Phtaleinen ähnlich constituirten Condensationsproducte von Phtalsäureanhydrid (resp. Phtalylchlorid) mit aromatischen Basen entdeckt und hatte dann (1877) durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und Chlorzink und darauffolgende gelinde Oxydation das wichtige Bittermandelölgrün aufgefunden.

Diese schönen und fruchtbaren Entdeckungen, welche das im Herbst 1877 eröffnete neue Laboratorium in glücklichster Weise inauguirten, gaben naturgemäss dem ganzen organischen Saal einen frischen Impuls. Es herrschte ein schöner, kameradschaftlicher und wissenschaftlicher Geist unter der verhältnissmässig geringen Zahl von Organikern im Baeyer'schen Laboratorium, und daneben kam auch der Humor zu seinem Recht. Selbst bescheidene Entdeckungen wurden durch ein »Extra-Fläschchen« beim gemeinsamen Mittagstisch gefeiert. Sprang ein Kolben oder Becherglas oder brannte Etwas an, so erklang die theilnehmende Frage: »Nun, tüchtig am Entdecken?« An derartigen spöttischen Bemerkungen fehlte es nicht, indessen wusste man, dass die ebenso zu Scherz wie zu ernster Arbeit aufgelegten Collegen stets gerne bereit waren, mit Rath und That zu helfen.

In diesem Kreise meist mit einander befreundeter Organiker tauchte nun im Winter 1877/78 eine neue Erscheinung auf, welche wir nicht recht zu placiren wussten. Der neue College liess sich anfangs nur sehr wenig im Laboratorium sehen und schien daher zu den sogenannten »seltenen Elementen« zu gehören. Wenn er kam, so pendelte er, reservirt und wortkarg, die Hände auf dem Rücken, den

Cylinder auf dem Kopf, ein Monocle im Auge, auf und ab im Saal und schien zu überlegen, was er nun im Laboratorium arbeiten sollte. Nachdem er dann ein paar Stunden eifrig gearbeitet hatte, verschwand er mei-t wieder auf einige Tage oder Wochen. Wir erfuhren, dass es ein junger Doctor aus Nürnberg, namens von Pechmann sei, der sich längere Zeit in London aufgehalten habe. Emil Fischer theilte uns gelegentlich eine Aeusserung von unserem Chef mit, die sehr bezeichnend ist für den Scharfblick Baeyer's, seine Menschenkenntniss und seine von jeder Pedanterie und Schulfuchseriei freie Art. Baeyer meinte damals, es sei sehr schade, dass Pechmann nicht häufiger in's Laboratorium komme, denn er besitze ein ganz hervorragendes experimentelles Talent.

Im Herbst 1879 wurde die erste Mittheilung v. Pechmann's aus dem Münchener Laboratorium veröffentlicht, und zwar über die Constitution des Anthrachinons. In den nächsten Jahren erschienen dann weitere Publicationen über Condensationsproducte der *o*-Benzoylbenzoësäure mit Phenolen und mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche er 1883 in seiner Habilitationsschrift: »Ueber die gemischten Phtaleïne« weiter ausführte. Auf Grund dieser Schrift, sowie der Proberorlesung über das von der philosophischen Facultät (Section II) gestellte Thema: »Ueber die chemische Synthese« wurde v. Pechmann am 1. Juli 1883 als Privatdocent an der Universität München aufgenommen. In den folgenden Semestern hielt er Vorlesungen über ausgewählte Kapitel der organischen Chemie, über Benzolderivate, Theerfarbstoffe etc.

Im Herbst 1882 wurde Pechmann Unterrichts-Assistent in dem Anfänger-Saale der organischen Abtheilung des Baeyer'schen Laboratoriums. Um dem stets wachsenden Andrang von Organikern zu genügen, war schon im Herbst 1878 ein zweiter organischer Saal für Anfänger eröffuet worden. In dieser Assistentenstellung, welche Pechmann bis zu seiner Ablösung durch seinen Freund Theodor Curtius 1884 beibehielt, hatte er die jungen Leute in der Darstellung organischer Präparate und in Elementaranalysen zu unterrichten. Die heute viel gebrauchten »Präparatenbücher« von Emil Fischer, Levy, Gattermann u. A. existirten damals noch nicht. Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, welches heute jedem Organiker das Aufsuchen der Literatur-Nachweise in so eminenten Weise erleichtert, war eben erst im Erscheinen begriffen. Bei der Auswahl der Präparate hatte der organische Unterrichtsassistent völlig freie Hand. Ferner überliess Baeyer demselben, ebenso wie den Docenten des Laboratoriums, in liberalster Weise einige jüngere Leute, welche nach Erlangung der nöthigen Gewandtheit im präparativen Arbeiten und Sicherheit im Analysiren von dem organischen Assistenten resp. den

Docenten Themata für ihre Dissertationsarbeiten zur Ausarbeitung erhielten. So bietet die Stellung des organischen Assistenten, welche sich inzwischen zu einer ausserordentlichen Professur ausgewachsen hat, ihrem Inhaber die erwünschte Gelegenheit, sich Arbeitsgebiete näher anzusehen, welche ihm bisher fremd waren. Diese Chance hat Pechmann nun in der schönsten Weise benutzt, und gerade das Beispiel Pechmann's erscheint mir besonders geeignet, die Vortheile dieses Unterrichts-Systems, welches ja auch in den meisten anderen Laboratorien eingebürgert ist, zu illustriren. Denn die früheren Arbeiten v. Pechmann's bewegten sich im wesentlichen noch im Gedankenkreise von Baeyer's umfassenden Untersuchungen über die Phtaleine, speciell über die aus denselben entstehenden *ms*-Phenylanthracenderivate, sowie von Baeyer und Caro's Synthesen von Anthrachinonderivaten und Graebe's Arbeiten über die Constitution des Naphtalins. Durch die Assistententhätigkeit wurde Pechmann offenbar auf andere Gebiete hingelenkt. Jetzt tauchen neue und originelle Themata auf, Entdeckung folgt auf Entdeckung. Nun war das Eis gebrochen, der so lange schlummernde Forschertrieb war endgültig erwacht. An die schönen Synthesen substituierter Cumarine aus Acetessigestern und Phenolen (1883) reiht sich die fruchtbare Methode zur Darstellung von Cumarinen aus Aepfelsäure, Phenolen und concentrirter Schwefelsäure (1884), welche in den eleganten Synthesen des Umbelliferons und Daphnetins gipfelt. In nahem Zusammenhang mit der letztgenannten Reaction stehen Pechmann's klassische Untersuchungen über das Verhalten von  $\alpha$ -Oxysäuren gegen concentrirte Schwefelsäure, die Entdeckung der Cumalinsäure und Acetondicarbonensäure (1884). Von den mannigfachen Umwandlungen dieser beiden durch Reactionsfähigkeit ausgezeichneten Säuren seien hier nur hervorgehoben die Ueberführung in Pyridinderivate (Oxynicotinsäure und Glutazin), die Isolirung des Cumalins ( $\alpha$  Pyrons), die Bildung der der Isodehydracetsäure entsprechenden Citracumalsäure, ferner der Homologen der Acetondicarbonensäure und die Synthese des Orcins (1886). Die genauere Untersuchung der aus Acetessigsäure- und Acetondicarbonensäure-Ester entstehenden Isonitrosoverbindungen führte dann weiter zu den schönen Entdeckungen der  $\alpha$ -Diketone (1887) und ihrer Umwandlungsproducte, der Chinone,  $\alpha$ -Glykole und Ketole, welchen die Arbeiten über Osotriazole (1888), Formazylverbindungen, das wichtige Diazomethan (1894) und ein neues Darstellungsverfahren für Hydrazin (aus Cyankalium 1895) folgen. Bei diesen bedeutsamen Untersuchungen betheiligte Pechmann eine Reihe jüngerer Fachgenossen, die er sich zum Theil selbst herangebildet hatte.

Die Gewissenhaftigkeit und Pflichttreue, welche Pechmann als organischer Assistent bewiesen hatte, die glänzenden Erfolge seiner

Forscher- und Lehr-Thätigkeit im Laboratorium bestimmten seinen Lehrer, v. Baeyer, dazu, ihm nach Clemens Zimmermann's vorzeitigem Tode (Frühjahr 1885) die Leitung der analytischen Abtheilung zu übertragen. Zur Auffrischung seiner analytischen Kenntnisse ging Pechmann auf ein Semester nach Strassburg zu Rose, dem langjährigen Assistenten von Bunsen, welcher die klassischen Methoden seines berühmten Lehrers in Fittig's Laboratorium den jüngeren Generationen von Chemikern überlieferte. Im Herbst 1886 wurde Pechmann zum etatsmässigen Extraordinarius für analytische Chemie an der Universität München ernannt. Als solcher hatte er Vorlesungen über analytische Chemie und Maassanalyse zu halten und die analytischen Curse im Laboratorium zu überwachen. v. Baeyer hat wiederholt betont<sup>1)</sup>, in welch' trefflicher Weise Volhard den analytischen Unterricht im Münchener Laboratorium organisirt hat. In der Leitung der analytischen Abtheilung war im Frühjahr 1879 auf Volhard Emil Fischer gefolgt, und als Letzterer Ostern 1882 an Volhard's Stelle nach Erlangen berufen worden war, hatte Volhard's Schüler Zimmermann jenen wichtigen und verantwortungsvollen Posten übernommen. Zimmermann fixirte Volhard's Methode, die Praktikanten durch fortwährendes Fragen und Examiniren zum Nachdenken und zum Klarwerden über die von ihnen angewandten Methoden und die sich abspielenden Reactionen zu veranlassen, in den bekannten, schon von Volhard begonnenen Heften: »Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse« und den »Beispielen zur quantitativen chemischen Analyse«. Pechmann gab diese Hefte neu heraus und fügte eine Anleitung für Studirende der Medicin hinzu. Dieselbe ist im wesentlichen eine Abkürzung des für Chemiker bestimmten Volhard'schen qualitativen Heftes, ist wie dieses mit zahlreichen Fragezeichen im Text gespickt und enthält ausserdem einen Anhang über die Reactionen einiger für die Mediciner besonders wichtiger, organischer Substanzen. Diese analytischen Hefte haben sich auch in vielen anderen Laboratorien eingebürgert. Neben dem anstrengenden analytischen Unterricht und dem etwa 200 Praktikanten umfassenden Frage- und Antwort-Spiel fand Pechmann, wie schon vorhin angedeutet wurde, noch Zeit zu umfassenden eigenen Untersuchungen.

Die Fülle eleganter Synthesen und fruchtbarster Reactionen musste die Aufmerksamkeit der chemischen Welt auf Pechmann

---

<sup>1)</sup> A. von Baeyer, Nachruf auf Zimmermann, diese Berichte 18, R., 825 [1885]. Vergleiche ferner die einleitenden Worte zu dem Vortrag über »die Geschichte der Indigothese«, welchen Baeyer am 20. October 1900 aus Anlass der Einweihung des Hofmann-Hauses in Berlin hielt. Festbericht, diese Berichte 33, XXIII [1900].

lenken; im Herbst 1895 wurde er an Lothar Meyer's Stelle nach Tübingen berufen. Eine grosse Zahl von Publicationen legt Zeugniß ab von der regen, productiven Thätigkeit seines Tübinger Aufenthalts. Die wissenschaftlichen Arbeiten v. Pechmann's werden weiter unten eingehend besprochen.

Die in München erprobten analytischen Hefte führte Pechmann auch in Tübingen ein; für die Leitung der analytischen Abtheilung wusste er stets wieder hervorragende Kräfte zu gewinnen. Als der bekannte Schüler und Mitarbeiter von Lothar Meyer, Karl Seubert, im Herbst 1895 einem ehrenvollen Rufe an die technische Hochschule zu Hannover folgte, besetzte Pechmann dessen Stelle durch seinen Münchener Freund, Eduard Buchner, den Entdecker der Zymase. Nach Buchner's Fortgang wurde dann Ostwald's Schüler, Th. Paul, als Extraordinarius für analytische und physikalische Chemie nach Tübingen berufen. Eine weitere wichtige Stütze fand Pechmann in Carl Bülow, welchem für die ihm als Lehraufgabe übertragene chemische Technologie, speciell Theerfarbstoffe, die Erfahrungen einer mehrjährigen praktischen Thätigkeit in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu statten kamen. In späteren Jahren beteiligten sich dann noch am chemischen Unterricht zu Tübingen die Privatdocenten Wedekind und Dimroth. Ein reger wissenschaftlicher Verkehr bestand auch zwischen Pechmann's Laboratorium und dem physiologisch-chemischen Institut und dessen Professoren v. Hüfner und William Küster. So fehlte es unter den Chemikern in der schönen Neckarstadt nicht an Anregung und wissenschaftlichem Leben, welches besonders in der unter v. Pechmann's und v. Hüfner's Auspicien gegründeten Tübinger chemischen Gesellschaft seinen Ausdruck fand. Die auf v. Baeyer's Initiative in's Leben gerufene Zwischenprüfung, das sogenannte Verbands-Examen, kam durch Pechmann, der die günstigen Erfolge desselben in München mit erlebt hatte, auch in Tübingen zur Anwendung.

Dem Nachruf, welchen Prof. C. Bülow in der Tübinger chemischen Gesellschaft auf seinen Chef und Freund gehalten hat, entnehme ich die nachfolgende anschauliche Schilderung der Art, wie Pechmann im Laboratorium die Arbeiten seiner Schüler leitete: »Mit ernstem Gesicht, den Hut auf dem Kopf, nicht rechts noch links schauend, keinen Morgengruss erwidern, schreitet der Chef zum Praktikanten, dessen Arbeit durch Rath und That gefördert werden soll . . . Wenige Fragen orientiren ihn über den Stand der Arbeit, und nun erst beginnt das Herausschälen des glänzenden Kerns aus der zeitweilig rauhen Hülle. Mit welcher Geschicklichkeit werden durch charakteristische Reactionen Fragen an den zu untersuchenden Körper gestellt, bis das ihn zuerst umhüllende, geheimnissvolle Schweigen gebrochen

ist, und vor dem geistigen Auge des Forschers das klare Bild der bis dahin verschleierte[n], chemischen Constitution sich enthüllt. War das erreicht, dann einige rasche, weit ausschauende Bemerkungen, und dem Schüler öffnet sich, wenn er dem inneren Wesen der Versuche, dem Wie und Warum überhaupt zu folgen im Stande war, der Blick auf ein neu zu beackerndes Gebiet. Gerade in dieser Art der Lehrmethode v. Pechmann's sehe ich das Wesen seines Erfolges als Lehrer. Hat er doch Schüler erzogen, die glänzende und grosse Stellungen in der chemischen Technik einnehmen.«

Ueber Pechmann's Vortragsweise cursirten — noch aus seiner Münchener Zeit — wenig günstige Urtheile, welche es wohl zum Theil verschuldet haben, dass derselbe trotz seiner prachtvollen Arbeiten erst verhältnissmässig spät einen Ruf als Ordinarius erhielt, obwohl er wiederholt an erster Stelle vorgeschlagen war. Ich erinnere mich stets mit Vergnügen daran, in welch' klarer und sachlicher Weise er die glänzenden Resultate seiner interessanten Untersuchungen in der Münchener chemischen Gesellschaft vortrug. Er sprach allerdings nicht fliegend, sondern mit einigem Stocken und manchen Pausen, in welchen er den passendsten Ausdruck für das zunächst Folgende suchte. Aber sein Vortrag war in hohem Grade fesselnd. Auch in den spröden Stoff der analytischen Chemie, der ihm anfangs ja ferne liegen musste, hat er sich mit steigendem Interesse eingearbeitet, und schliesslich soll sogar dieses Colleg mit zu den besten naturwissenschaftlichen Vorlesungen unserer Universität gehört haben. Meine hiesigen Collegen, Professor K. Hofmann und Dr. Vanino, welche Pechmann's Vorlesungen über analytische Chemie und Maassanalyse 1889 hörten, loben namentlich die Gewandtheit im Experimentiren, sowie die Klarheit und Gediegenheit seines Collegs, welchem selbst gegen Ende des Semesters noch etwa 120 Zuhörer gefolgt seien. Das grosse Experimental-Colleg über anorganische und organische Chemie, welches Pechmann in Tübingen zu lesen hatte, soll der Form wie dem Inhalt nach ganz hervorragend gewesen sein; namentlich wird die Sicherheit und die Eleganz der zahlreichen Vorlesungsversuche von Collegen und Studenten rühmend hervorgehoben.

So hatte Pechmann in Tübingen einen schönen Wirkungskreis gefunden. Indessen vermisse er — als Junggeselle doppelt schmerzlich — die mannigfachen Unterhaltungen und Genüsse, welche ihm eine grosse Stadt wie München mit ihren reichen Kunstschatzen und Ausstellungen, ihren vorzüglichen Theatern und Concerten geboten hatte. Während ihn in München die Nähe der Alpen an Sonn- und Feier-Tagen zu häufigen Ausflügen herausgelockt hatte, scheint er die schöne Umgebung Tübingens namentlich nach dem Fortgang seines Freundes Buchner lange nicht in dem Maasse besucht zu haben.

Dazu kam der zurückhaltende Charakter Pechmann's, der eine Annäherung an neue Bekanntenkreise trotz seiner eigentlich geselligen Natur mit zunehmenden Jahren immer mehr erschwerte. Sein näherer geselliger Verkehr in Tübingen beschränkte sich im wesentlichen auf die Familien seiner beiden Collegen Koken und Bülow. Als nahezu tägliche Mittagsgäste sah er bei sich Buchner, resp. Paul, und einen oder den anderen seiner Assistenten. Die Erholung verschob er, namentlich in den späteren Jahren, im wesentlichen auf die Ferienzeit. Gewöhnlich erschien er mit Anfang der Ferien in München, von wo aus er dann mit einigen Freunden zusammen weitere Reisen unternahm.

»Pechmann auf Reisen« würde, von einer gewandteren Feder als der meinigen geschildert, das amüsanteste Kapitel seiner Biographie bilden. Auf Reisen entfaltete Pechmann seine ganze Liebenswürdigkeit und auch manche humoristisch-komische Seite. Seine Empfänglichkeit für alles Schöne in Natur und Kunst, sein lebhaftes Interesse für fremde Völker und Sitten, sein scharfer Blick für deren Eigenthümlichkeiten, seine Sprachgewandtheit und die nie ermüdende Spannkraft machten ihn zu einem der besten Reisegefährten. In den Osterferien ging es meist nach Bozen, an den Gardasee oder an die Riviera; die Orte Salò, Rapallo und Cannes hat er für seine Freunde eigentlich erst entdeckt. Einen Theil der Herbstferien pflegte er in Gesellschaft bergsteigender Freunde wie Th. Curtius, E. Besthorn, E. Buchner, Pütz etc. dem Bergsport zu huldigen, in den Bayerischen, Tyroler oder Schweizer Alpen. Seine Freunde rühmen die zähe Ausdauer und ruhige Sicherheit in der Ueberwindung von Schwierigkeiten auf alpinem Gebiet. Mit weniger hochstrebenden Genossen besuchte er wiederholt Italien (Venedig, Florenz, Rom, Neapel etc.). Manchmal wählte er sich aber auch seltener besuchte Reiseziele wie z. B. Schweden, die englischen Kanalinseln Jersey und Guernsey, Corsica, Sicilien, Dalmatien, von wo aus ein Abstecher nach Cetinje, der Hauptstadt der »schwarzen Berge« gemacht wurde. Wiederholt fühlte er sich angezogen durch den eigenthümlichen Zauber, welchen der Orient mit seinem fremdartigen, bunten Völkergemisch und den gewaltigen Monumenten früherer Culturepochen ausübt. Ein mehrwöchentlicher Herbstaufenthalt in Konstantinopel gab Gelegenheit zum Besuch der Prinzeninseln, des Bosphorus und der alten, schön gelegenen Sultanstadt Brussa in Kleinasien; auf der Rückreise wurden Athen und Corfu gestreift. Eine spätere Reise galt dem Pharaonenlande. Von Kairo aus ging es mit einem Touristendampfer nilaufwärts bis zum ersten Katarakt und der märchenhaft schönen Insel Philae. Unterwegs wurden die grossartigen Tempelbauten zu Luksor (Karnak), Esneh, Edfu, Abydos etc., die Felsengräber der Könige bei Luksor,

die Pyramiden von Gizeh und Sackara besucht. Eine dritte Reise führte endlich nach Algier, der Oase Biskra am Nordrande der Wüste Sahara, nach Constantine und nach Tunis.

Pechmann war ein grosser Verehrer des geistreichen und liebenswürdigen Sybariten Brillat-Savarin, aus dessen berühmter Physiologie des Geschmacks er gerne Aussprüche und Anekdoten citirte. Ebenso geschickt wie im Laboratorium wusste Pechmann auch in der Küche zu experimentiren und die richtigen Bedingungen für das Gelingen der »Präparate« auszuprobiren. Er verstand es meisterhaft, fade Speisen, die ihm vorgesetzt wurden, durch allerhand Zuthaten und Gewürze sich und Anderen schmackhaft zu machen. Seine Kochkunst kam seinen Freunden in weniger cultivirten Gegenden, wie z. B. in manchen Gebirgsorten oder in einigen Plätzen Dalmatien's, Corsica's und des Orients zu Gute. Jedenfalls bleibt der Name v. Pechmann für seine Reisegefährten für immer mit der Erinnerung an einige der schönsten und interessantesten Gegenden der Erde verknüpft.

Die Erfolge von Pechmann's oben geschilderter Lehrthätigkeit hatten die Frequenz des Tübinger Laboratoriums derartig gesteigert, dass der Mangel an Platz von Semester zu Semester fühlbarer wurde. Das Bedürfniss nach einem neuen, grösseren und den Fortschritten der Wissenschaft besser angepassten Institut an Stelle des alten, im Jahre 1849 von Christian Gottlob Gmelin erbauten Laboratoriums machte sich immer dringender geltend und wurde auch von der württembergischen Regierung anerkannt. Pechmann wurde aufgefordert, mit Hülfe des Bauraths Beger aus Stuttgart Plan und Kostenanschlag für ein neues Laboratorium auszuarbeiten. Zu diesem Zweck unternahm Pechmann mit dem genannten Architekten im Herbst 1900 eine Informationsreise und besuchte mehrere neuere Institute der Hochschulen sowohl wie auch die häufig noch besser und reichlicher ausgestatteten wissenschaftlichen Laboratorien der grossen deutschen Farbenfabriken. Daraufhin wurde ein Plan vorgelegt und die Baukosten von den württembergischen Kammern bewilligt; mit Beginn der günstigen Jahreszeit sollte der Neubau beginnen. Da setzte ein grausames Geschick allen Plänen des in der Vollkraft des Schaffens Stehenden unerwartet ein Ziel. Nachdem Pechmann noch im Herbst 1901 sehr vergnügt mit Dr. Besthorn und mir eine Reise nach Zermatt unternommen, darauf die Hamburger Naturforscher-Versammlung und endlich seinen Freund Director Dr. Duisberg in Elberfeld besucht hatte, traf uns Mitte October wie ein Blitz aus heiterem Himmel die Nachricht von einer schweren psychischen Erkrankung unseres Freundes. Andauernde Schlaflosigkeit, Congestionen nach dem Kopf, Angstgefühl hatten sich zu Hallucinationen und Wahnvorstellungen

gesteigert, sodass Pechmann für das Wintersemester 1901/1902 Urlaub nehmen und Heilung in einer Nervenheilanstalt (Neu-Friedenheim bei München) suchen musste. Die Aerzte stellten die Diagnose: schwere Melancholie. Mehrere Monate absoluter Ruhe schienen glücklicher Weise eine nahezu völlige Wiederherstellung erzielt zu haben. Zur weiteren Erholung gestattete ihm der Arzt zu Anfang März eine sechswöchentliche Reise in Begleitung einiger alter Freunde nach Meran, Bozen, Rapallo. Leider trat während dieser Zeit wieder eine Verschlimmerung in seinem Zustande ein. Schlaflosigkeit, Congestionen, Angstgefühl nahmen in dem Maasse zu, als der Ablauf des Urlaubs und der Beginn des Sommersemesters 1902 heranrückten. Wiederholt gab er der Befürchtung Ausdruck, dass er seiner Stellung nicht mehr gewachsen sei. Vergebens riefen ihm seine Freunde, nach Neu-Friedenheim zurückzukehren und um Verlängerung seines Urlaubs einzukommen, die ihm wohl ohne Schwierigkeit bewilligt worden wäre, zumal sich sein Freund Bülow bereit erklärt hatte, jederzeit das Colleg und die Leitung des Laboratoriums zu übernehmen. Leider bestand Pechmann darauf, seine Lehrthätigkeit mit Beginn des Sommersemesters wieder aufzunehmen, und er liess sich selbst durch die dringendsten Vorstellungen seines Neu-Friedenheimer Arztes nicht abhalten, am 15. April zum Beginn der Pharmaceuten-Prüfung nach Tübingen zurückzukehren. Dort muss er einige entsetzlich qualvolle Tage und Nächte durchlebt haben, bis er zu dem unseligen Entschluss kam, seinem Leben freiwillig ein Ende zu machen. Offenbar war es die Furcht vor dauernder geistiger Umnachtung, die ihn zur Verzweiflung trieb. Am Morgen des 19. April stieg er in aller Frühe aus seiner Amtswohnung in das Laboratorium herunter, stellte sich selbst Blausäure her und vergiftete sich. Seine Haushälterin fand ihn gegen 3 Uhr Nachmittags todt auf dem Sopha seines Fremdenzimmers liegen. So endete vorzeitig das Leben eines Mannes, welchem die organische und speciell die synthetische Chemie so viele werthvolle Entdeckungen verdankt, und von dessen gereifter Erfahrung unsere Wissenschaft noch weitere kostbare Früchte erwarten durfte. Am 21. April, einem herrlichen Frühlingstage, erfolgte unter grosser Theilnahme von seiten des Lehrkörpers und der Studentenschaft der Universität, der Behörden und des Officiercorps und von Vertretern seines Münchener Corps Isaria, des Münchener Laboratoriums und seiner Münchener Freunde die Beerdigung auf dem schön gelegenen Friedhofe zu Tübingen. Im Auftrage der Deutschen chemischen Gesellschaft, welche v. Pechmann für die Jahre 1901/1902 als einen ihrer Vicepräsidenten erwählt hatte, legte ich einen Lorbeerkrantz an seinem Grabe nieder. Als Vertreter der philosophischen Facultät der Universität Tübingen hielt sein Freund

und College, der bekannte Paläontologe Prof. Koken, eine sehr schöne und warm empfundene Grabrede. Ich entnehme derselben die folgende Stelle als willkommenen Beitrag zur Kennzeichnung des durch und durch ritterlichen Charakters unseres Freundes:

»Es ist nicht schwer, das hervorzuheben, was die Wissenschaft, der er unschätzbare Dienste geleistet, was die Universität an ihm verloren hat. Schwerer ist es, dem Menschen gerecht zu werden, der scheinbar in gewollter Einsamkeit seines Weges zog und doch nach Mittheilung hungerte, der, nach aussen oft herb und ablehnend, im Innern ein Herz voll Güte und kindlicher Weichheit trug, eine empfindsame Natur, die bei jeder Berührung sich verschloss. In sein Innerstes sahen auch die Freunde erst, als das Unglück es mit unbarmherziger Hand öffnete.« . . . . .

### Wissenschaftliche Arbeiten v. Pechmann's.

Die kaum 22 Jahre umfassende, selbstständige Forscherthätigkeit v. Pechmann's-hat auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie tiefgehende und bleibende Spuren hinterlassen; sie hat die Wissenschaft durch eine Reihe glänzender, synthetischer Arbeiten bereichert.

v. Pechmann verband in glücklichster Weise leicht bewegliche Phantasie mit kritischem, durchdringendem Verstande, experimentelles Talent mit scharfer Beobachtungsgabe. Dazu gesellte sich eine umfassende Belesenheit in der Fachliteratur. Dies alles befähigte ihn zur Auffindung entfernter liegender Analogien und zu der durchweg glücklichen Interpretation der von ihm entdeckten Reactionen, sowie zur Isolirung der bei diesen Interpretationen vorausgesetzten Zwischenproducte.

Die Untersuchungen v. Pechmann's tragen das Gepräge der Originalität und besitzen zugleich den Vorzug grosser Genauigkeit und gründlichster Durcharbeitung. Das Studium der v. Pechmann'schen Abhandlungen gewährt einen grossen Genuss nicht nur wegen des interessanten Inhalts, sondern auch wegen ihres vortrefflich klaren, knappen und schlichten Stils, der namentlich in den mustergültig geschriebenen Einleitungen und Resumés hervortritt.

In der folgenden Besprechung der wissenschaftlichen Arbeiten v. Pechmann's habe ich mich bemüht, so weit mir dies möglich war, die näheren Umstände darzustellen, welche ihn zu seinen Entdeckungen geführt haben, sowie den Zusammenhang der grösseren Arbeiten unter

einander nachzuweisen und endlich auch in thunlichster Kürze den Verdiensten anderer Forscher gerecht zu werden, welche gleichzeitig und unabhängig von v. Pechmann dieselben Gebiete bearbeitet haben.

Der Name v. Pechmann begegnet uns in der chemischen Literatur zuerst in einer kurzen Notiz, welche Limpricht<sup>1)</sup> aus dem Greifswalder Laboratorium mitgeteilt hat. v. Pechmann hatte das Benzylsulfochlorid dargestellt und beobachtet, dass dasselbe, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt in Benzylchlorid und Schwefligsäureanhydrid.

Die Verdrängung der Sulfogruppe durch Chlor beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid war zuerst von Barbaglia am benzylsulfosauren Kalium festgestellt worden und wurde dann später von Barbaglia<sup>2)</sup> und Kekulé auch an anderen Sulfosäuren constatirt.

In seiner Dissertation<sup>3)</sup> beschreibt v. Pechmann genauer die beiden schon von anderer Seite aufgefundenen Monosulfosäuren des *p*-Toluidins, Salze und Umwandelungsproducte derselben, sowie eine als Nebenproduct auftretende Disulfosäure, welche er auch aus jeder der beiden Monosulfosäuren durch weiteres Sulfuriren erhalten konnte.

Die nächste Publication v. Pechmann's handelt von der Constitution des Anthrachinons<sup>4)</sup>. v. Pechmann stellte aus dem Anhydrid der gebromten *o*-Phtalsäure und Benzol mittels Aluminiumchlorid eine gebromte *o*-Benzoylbenzoësäure dar, welche, mit Schwefelsäure erhitzt, in ein gebromtes Anthrachinon überging. Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kali liess sich das Brom gegen Hydroxyl austauschen. Das resultirende Product erwies sich als identisch mit dem Erythroxyanthrachinon, welches Baeyer und Caro<sup>5)</sup> beim Erhitzen von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure erhalten hatten, und welches sich auch aus Anthrachinon durch Nitriren etc. darstellen lässt. Vermittelst Salpetersäure konnte v. Pechmann sein Erythroxyanthrachinon zu *o*-Phtalsäure oxydiren. Hierbei wird der substituirte Phtalsäurerest, welcher von der gebromten *o*-Phtalsäure herrührt, verbrannt, und die bei der Oxydation gebildete *o*-Phtalsäure verdankt ihre Entstehung dem anderen, sauerstofffreien Benzolrest. Damit ist also die symmetrische Formel des Anthrachinons bewiesen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 534 [1873].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 5, 270, 687 [1872]; 6, 943 [1873].

<sup>3)</sup> Im Auszug mitgeteilt von Limpricht, diese Berichte 7, 718 [1874], und v. Pechmann, Ann. d. Chem. 173, 195 [1874].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 12, 2124 [1879].

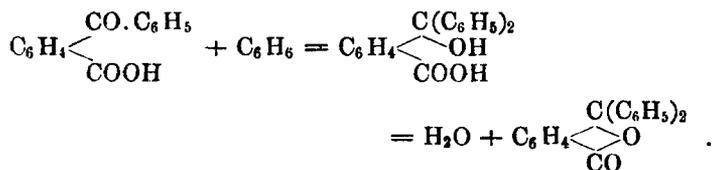
<sup>5)</sup> Diese Berichte 7, 969 [1874].

Zu demselben Resultat waren nahezu gleichzeitig mit v. Pechmann auf ganz anderem Wege auch Loring Jackson und White<sup>1)</sup> gelangt. Durch Erwärmen einer ätherischen Lösung von *o*-Brombenzylbromid mit Natrium hatten die amerikanischen Forscher eine Verbindung erhalten, welche beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid in Anthracen überging, und welche wahrscheinlich ein Gemenge von Anthracen und Dihydroanthracen war.

Die Resultate seiner Untersuchungen über gemischte Phtaleine<sup>2)</sup> fasste v. Pechmann in seiner Habilitationsschrift zusammen. Baeyer<sup>3)</sup> hatte 1879 das sogenannte Phtalophenon von Friedel und Crafts als

Triphenylmethanderivat, und zwar als Diphenylphtalid,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(C_6H_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ ,

erkannt und dasselbe in Phenolphtalein übergeführt. Das Diphenylphtalid ist demnach die Muttersubstanz der Phtaleine und kann daher auch als Benzolphtalein aufgefasst werden. Durch die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid hatten Friedel und Crafts die *o*-Benzoylbenzoësäure gewonnen, neben einem in Soda unlöslichen Product, in welchem v. Pechmann das Diphenylphtalid erkannte. Die *o*-Benzoylbenzoësäure condensirt sich nach v. Pechmann's Versuchen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit einem zweiten Molekül Benzol zu Diphenylphtalid:



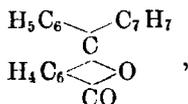
Ebenso nimmt nun v. Pechmann auch bei der Bildung des Phenolphtaleins als Zwischenstufe eine Oxybenzoylbenzoësäure an, welche unter dem Einfluss der Schwefelsäure mit einem zweiten Molekül Phenol zu Phenolphtalein zusammentritt. Durch Condensation der *o*-Benzoylbenzoësäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit Phenolen hat v. Pechmann eine ganze Reihe gemischter Phtaleine dargestellt. Als besonders geeignet zu den Condensationen mit Kohlenwasserstoffen mittelst des Aluminiumchlorids erprobte v. Pechmann ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1965 [1879].

<sup>2)</sup> Vergl. auch diese Berichte 13, 1608 [1880]; 14, 1859, 1865 [1881].

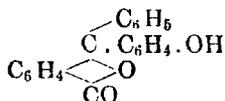
<sup>3)</sup> Diese Berichte 12, 642 [1879]; Ann. d. Chem. 202, 36 [1880].

von ihm entdecktes, gemischtes Anhydrid der Benzoylbenzoësäure und Essigsäure,  $C_6H_5CO \cdot C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CH_3CO \end{array} O$ , welches mit Benzol in quantitativer Ausbeute Diphenylphtalid, mit Toluol Phenyltolylphtalid,



lieferte.

Beim Erwärmen von *o*-Benzoylbenzoësäure mit Phenol und Zinnchlorid entstand Benzolphenolphtaleïn oder Monoxydiphenylphtalid,



Resorcin bildete, mit *o* Benzoylbenzoësäure erhitzt, Benzolresorcinnphtaleïn, Pyrogallol das Benzolpyrogallolphtaleïn. Einige dieser gemischten Phtaleïne wurden in die zugehörigen Phenylanthracenderivate (Phtalidine und Phtalideïne) übergeführt.

In ähnlicher Weise, wie Friedel und Crafts aus Phtalsäureanhydrid und Benzol die *o*-Benzoylbenzoësäure dargestellt hatten, erhielt v. Pechmann<sup>1)</sup> durch Behandlung der Anhydride der Maleïnsäure und der Citraconsäure mit Aluminiumchlorid und Benzol die Benzoylacrylsäure,  $C_6H_5CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ , und die Benzoylcrotonsäure,  $C_6H_5CO \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ . Versuche, von der Benzoylacrylsäure oder der Benzoylpropionsäure<sup>2)</sup> aus durch Wasserentziehung zu einfachen Naphtalinderivaten zu gelangen in ähnlicher Weise, wie die *o*-Benzoylbenzoësäure unter Abspaltung von Wasser Anthrachinon liefert, führten nicht zum Ziel.

Die elegante Synthese<sup>3)</sup> des  $\alpha$ -Naphtols aus der Isophenylcrotonsäure war damals noch nicht bekannt. v. Pechmann<sup>4)</sup> glaubte aus dem Benzylacetessigester durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure eine Dihydronaphtoësäure erhalten zu haben, da das Condensationsproduct sich zu Orthophtalsäure oxydiren liess. W. Roser<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 881 [1882].

<sup>2)</sup> Burcker, Bull. soc. chim. 35, 17.

<sup>3)</sup> Fittig und Erdmann, diese Berichte 16, 43 [1883].

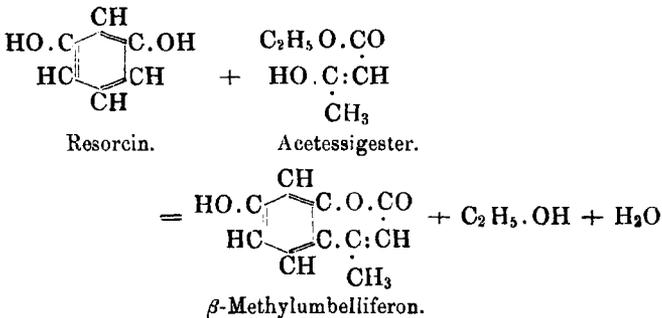
<sup>4)</sup> ibid. 16, 516 [1883].

<sup>5)</sup> ibid. 20, 1574 [1887].

hat dann später diese vermeintliche Dihydronaphtoësäure von v. Pechmann als  $\gamma$ -Methylinden- $\beta$ -Carbonsäure,  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \text{C. CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C. CO}_2H \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ , und den durch Abspaltung von Kohlensäure entstandenen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{10}$ , in welchem v. Pechmann ein Dihydronaphtalin vermuthet hatte, als  $\gamma$ -Methylinden erkannt.

*Synthesen von Cumarinen aus Acetessigester und Phenolen.*

v. Pechmann und C. Duisberg<sup>1)</sup> beobachteten im Jahre 1883, dass sich aus einer mit concentrirter Schwefelsäure versetzten, kalt gehaltenen Lösung von Resorcin in der äquimolekularen Menge Acetessigester bei mehrstündigem Stehen eine Verbindung  $C_{10}H_8O_3$  bildete, welche die grösste Aehnlichkeit besass mit dem von Tiemann als *p*-Oxycumarin erkannten Umbelliferon. In alkalischer Lösung oder in concentrirter Schwefelsäure zeigte die farblose Verbindung dieselbe intensiv blaue Fluorescenz wie das Umbelliferon. Auch das chemische Verhalten war ein ganz analoges. v. Pechmann und Duisberg vermutheten daher, dass in ihrer Verbindung ebenfalls ein Oxycumarin vorliege. Das genauere Studium<sup>2)</sup> bestätigte diese Annahme. Das Condensationsproduct von Acetessigester und Resorcin erwies sich als ein  $\beta$ -Methylumbelliferon, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:

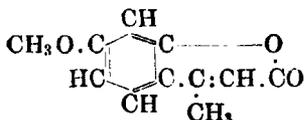


Die Gegenwart eines Hydroxyls wurde durch Darstellung einer krystallisirten Acetyl- und Benzoyl-Verbindung nachgewiesen. Durch Schmelzen mit Kali wurden das Resacetophenon (*o,p*-Dioxyacetophenon) von Sieber und Nencki und schliesslich Resorcin gewonnen. Der Cumarin-Charakter des Condensationsproducts documentirt sich in dem Verhalten des Methyläthers gegen Alkali, von welchem derselbe in der Kälte nicht gelöst, bei kurzem Kochen aber zu dem Salz einer der Cumarinsäure entsprechenden, unbeständigen Säure aufgespalten wird;

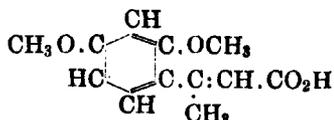
<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2119 [1883].

<sup>2)</sup> Vergl. auch v. Pechmann und Cohen, diese Berichte 17, 2129 [1884].

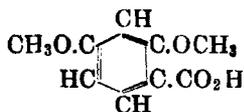
durch mehrstündiges Kochen der alkalischen Lösung entsteht dann die beständige, der Cumarsäure entsprechende  $\beta$ -Methylumbellmethylethersäure. Aus dieser wurde durch nochmaliges Methyliren die  $\beta$ -Methylumbelldimethyläthersäure dargestellt, und aus Letzterer durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung dieselbe Dimethylresorcyssäure gewonnen, welche Tiemann und Will aus dem Umbelliferon erhalten hatten.



Methyläther des  $\beta$ -Methylumbelliferons



$\beta$ -Methylumbelldimethyläthersäure.



Dimethylresorcyssäure.

Ferner zeigte sich auch völlige Analogie mit dem Cumarin in der Bildung und in dem Verhalten des Bromderivats des  $\beta$ -Methylumbelliferons gegen Alkali.

Nach den Versuchen von v. Pechmann und Duisberg »vereinigen sich Acetessigester und Phenole in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels schon bei gewöhnlicher Temperatur zu neuen Verbindungen, welche nach Zusammensetzung und Eigenschaften als in der Seitenkette substituirte Cumarine oder Oxycumarine anzusprechen sind«.

»Behufs Feststellung der Allgemeinheit der zwischen Phenolen und Acetessigester stattfindenden Reaction wurden nach dem Resorcin auch Phenol, *o*- und *p*-Kresol und Pyrogallol, sowie andererseits Benzoylessigester und Methylacetessigester in dieser Hinsicht einer Prüfung unterzogen. Bei derselben hat sich ergeben, dass diese Körper ebenfalls zur Bildung substituierter Cumarine Veranlassung geben. Zweifach substituirte Acetessigester dagegen, wie der Dimethyl- und Dichlor-Acetessigester, liefern, wie zu erwarten, keine cumarinartigen Verbindungen.«

Die substituirten Cumarine aus Acetessigester und *p*-Kresol, Pyrogallol, Phloroglucin,  $\beta$ -Naphtol hat v. Pechmann<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit J. B. Cohen genauer untersucht. Bei einer Vergleichung der aus Acetessigester entstehenden, in der Seitenkette methylirten Cumarine mit den gewöhnlichen Cumarinen hat sich herausgestellt, dass dieje-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2187 [1884].

nigen Glieder beider Reihen, welchen dasselbe Phenol zu Grunde liegt, in ihrem ganzen Verhalten und namentlich in ihren Farbenreactionen die grösste Analogie an den Tag legen.

Hrn. Dr. Carl Duisberg, Director der Elberfelder Farbenfabriken, verdanke ich einige interessante Notizen über die Geschichte der Entdeckung dieser schönen Synthesen. Ich schicke voraus, dass Hr. Duisberg im Herbst 1882 als junger Doctor aus Geuther's Laboratorium in Jena nach München gekommen war, um hier seiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger zu genügen. Er belegte einen Platz in dem damals unter v. Pechmann's Leitung stehenden organischen Saal des Laboratoriums und fand trotz des Dienstes noch die Zeit und Energie, im Laboratorium zu arbeiten.

Geuther, der erste Entdecker des Acetessigesters, nahm für denselben bekanntlich die Enolformel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  an. Duisberg versuchte zur Prüfung der Geuther'schen Ansicht einen Phenoläther des Acetessigesters darzustellen. Er leitete zu diesem Zwecke gasförmige Salzsäure in ein Gemisch von Acetessigester und Phenol ein. Ueber Nacht hatte sich eine geringe Menge von Krystallen ausgeschieden, welche Duisberg v. Pechmann zeigte. Dieser hielt die Bildung eines Phenoläthers des Acetessigesters auf diesem Wege für unwahrscheinlich.

v. Pechmann brachte nun Acetessigester, Resorcin und concentrirte Schwefelsäure zusammen und beobachtete nach dem Eingiessen dieser Lösung in Eiswasser die reichliche Ausscheidung einer krystallisirten Verbindung. v. Pechmann und Duisberg verfolgten nun diese Reaction gemeinsam und wurden namentlich durch die auffallenden Fluorescenerscheinungen auf die richtige Fährte geführt. In sechs- bis acht-wöchentlicher angestrenzter, gemeinsamer Arbeit haben sie die von ihnen aufgefundene Reaction aufgeklärt. Die Versuche von Wittenberg<sup>1)</sup> und W. Schmid in Nencki's Laboratorium über die Verbindungen aus Acetessigester und Phenolen hatten sie ganz übersehen.

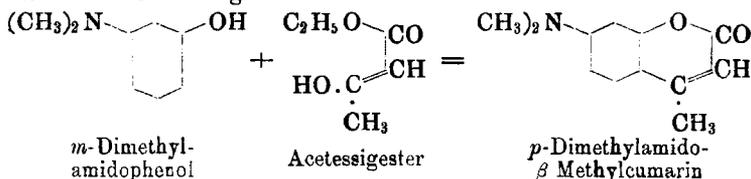
Wittenberg hatte im Jahre 1881 durch Erhitzen von getrockneter Citronensäure und Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure eine Verbindung von der Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$  erhalten, welche er wegen ihrer Abstammung aus dem Resorcin und wegen der schönen blauen Fluorescenz ihrer alkalischen Lösung Resocyanin nannte. W. Schmid<sup>2)</sup> gewann dieselbe Verbindung und zwar in viel besserer Ausbeute durch kurzes Erhitzen von Acetessigester, Resorcin und Chlorzink, und in noch glatterer Weise bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure statt des Chlorzinks. Analoge Producte von ähnlich complicirter Zusammensetzung und Bildungsweise sollten nach Schmid und Witten-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie [2] 24, 125 [1881].    <sup>2)</sup> Ibid. 25, 81 [1881].

berg<sup>1)</sup> auch entstehen bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Acetessigester und andere Phenole. So erhielten sie aus dem Pyrogallol eine Verbindung  $C_{13}H_{22}O_6$ , welche Wittenberg als Allylendigallein bezeichnete, aus Orcin einen Körper  $C_{17}H_{16}O_5$ . Die Zugehörigkeit dieser Verbindungen zur Cumarinreihe wurde von den beiden genannten Chemikern ebensowenig erkannt, wie ihre richtige Zusammensetzung; für jede derselben wurde ein anderer complicirter Bildungsmechanismus angenommen.

v. Pechmann und Duisberg wurden auf die Versuche von Wittenberg und W. Schmid erst aufmerksam durch eine Ende 1883 erschienene Publication von A. Michael<sup>2)</sup>. Dieser Forscher hatte, unabhängig von Wittenberg und Schmid, durch Erhitzen von Acetessigester, Resorcin und Chlorzink eine krystallisirte Verbindung bekommen, welcher er dieselbe Formel,  $C_{10}H_8O_3$ , beilegte die auch v. Pechmann und Duisberg für das  $\beta$ -Methylumbelliferon ermittelt hatten. Michael betonte die grosse Aehnlichkeit der v. Pechmann-Duisberg'schen Verbindung mit dem Resocyanin. Die Identität beider Verbindungen wurde dann definitiv von v. Pechmann und Cohen<sup>3)</sup> festgestellt, und dabei wurden dann auch einige Bedenken Michael's gegen die v. Pechmann'sche Auffassung dieses Körpers widerlegt.

v. Pechmann kam in seinen letzten Jahren in Tübingen auf die Bildung substituirtter Cumarine aus Acetessigester und Phenolen zurück. Am glattesten erfolgte diese Condensation bei denjenigen mehrwerthigen Phenolen, welche zwei Hydroxyle in *m*-Stellung enthielten, also beim Resorcin, Orcin, den Trioxybenzolen etc. Substituenten negativer Natur schienen die Cumarinbildung ganz zu verhindern, da weder aus den drei Nitrophenolen noch aus den drei Oxybenzoëssäuren und Acetessigester Cumarine erhalten werden konnten. Anders dagegen bei positiven Substituenten. Die *m*-Amidophenole resp. die *m*-Dimethyl- und *m*-Diäthyl-Amidophenole bildeten beim Kochen mit Acetessigester und alkoholischer Chlorzinklösung basische Cumarine<sup>4)</sup>, z. B. nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 26, 66 [1882].

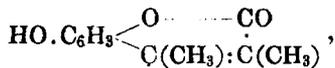
<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 5, 434.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 2129 [1884].

<sup>4)</sup> v. Pechmann, vorl. Mittheilung, diese Berichte 30, 277 [1897]; ausführl., diese Berichte 32, 3681 [1899]; v. Pechmann u. M. Schaarl, diese Berichte 32, 3690 [1899]; v. Pechmann u. O. Schwarz, diese Berichte 32, 3696 [1899].

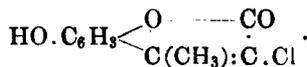
Die *o*- und *p*-Amidophenole reagierten mit Acetessigester nicht oder doch nur spurenweise in diesem Sinne. Das aus *m*-Amidophenol gewonnene Amido- $\beta$ -methylcumarin konnte vermittelst salpetriger Säure in das *p*-Oxy- $\beta$ -methylcumarin oder  $\beta$ -Methylumbelliferon übergeführt werden. Ausser dem *p*-Amido- $\beta$ -methylcumarin entstanden aber aus dem *m*-Amidophenol und Acetessigester durch Einwirkung der Amidogruppe auf das Carboxäthyl einige Chinolinderivate, darunter das von Besthorn und Byvanck auf anderem Wege dargestellte Oxylepidon.

Ferner untersuchte v. Pechmann<sup>1)</sup> den Einfluss, welchen die Ersetzung von einem Wasserstoff am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Acetessigesters durch positive oder negative Gruppen auf die Condensation mit Phenolen ausübt. War das Wasserstoffatom durch ein positives Radical ersetzt, wie z. B. im Methylacetessigester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , so erfolgte sehr leicht die Bildung von  $\alpha$ - $\beta$ -substituirtten Cumarinen, z. B. von  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyloxy-cumarin,



aus Methylacetessigester und Resorcin.

Die  $\alpha$ -Halogenderivate des Acetessigesters lieferten mit Resorcin, Orcin und Pyrogallol  $\alpha$ -Halogen- $\beta$ -methylcumarine, so z. B. Resorcin und Chloracetessigester das  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Chlorumbelliferon,



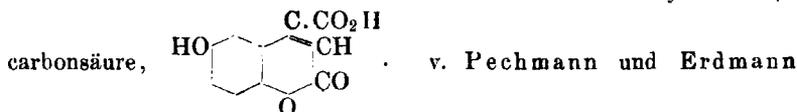
Diese Verbindungen besaßen die von Fittig und Ebert an  $\alpha$ -Halogen-cumarinen ermittelte charakteristische Eigenschaft, durch Einwirkung von Alkalien sehr leicht in Cumarilsäuren resp. in Cumarone überzugehen.

War in dem Acetessigester in der  $\alpha$ -Stellung ein organisches Acyl enthalten, so bildeten sich unter Abspaltung dieses Säurerestes die nämlichen Cumarine, welche auch aus nicht substituirtem Ketoester entstehen, also aus Resorcin und Diacetessigester das  $\beta$ -Methylumbelliferon (neben Essigsäure); aus Benzoylacetessigester bildet sich unter Abspaltung von Essigsäure  $\beta$ -Phenylumbelliferon, aus Acetylmalonester unter Abspaltung der Carboxäthylgruppe  $\beta$ -Methylumbelliferon.

Ein von den  $\beta$ -Ketosäuren abweichendes Verhalten gegenüber Phenolen zeigt der Oxalessigester. Während sich  $\beta$ -Ketosäuren mit

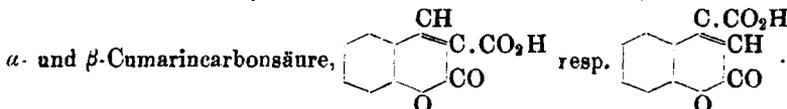
<sup>1)</sup> v. Pechmann u. E. Hanke, diese Berichte 34, 354 [1901].

solchen Phenolen, welche zwei Hydroxyle in der *m*-Stellung enthalten, glatt zu Cumarinen verbinden, mit anderen Phenolen dagegen, wie z. B. Phenol, Hydrochinon etc., wenig oder gar kein Cumarin liefern, lässt sich nach Biginelli<sup>1)</sup> Oxalessigester mit Hydrochinon äusserst leicht vermittelt Schwefelsäure condensiren zu 5-Oxycumarin- $\beta$ -



Gräger<sup>2)</sup> konnten aus Oxalessigester und Resorcin durch Erwärmen mit einer Lösung von Natriumäthylat<sup>3)</sup> in Alkohol Umbelliferon- $\beta$ -carbonsäure gewinnen, welche sich in Umbelliferon überführen liess.

Zum Vergleich mit der Umbelliferon- $\beta$ -carbonsäure stellten v. Pechmann und E. v. Krafft<sup>4)</sup> auch die  $\alpha$ -Säure dar, indem sie Resorcyaldehyd mit Malonsäureester durch Zusatz von Piperidin condensirten, mit dessen Hülfe Knoevenagel<sup>5)</sup> Salicylaldehyd und Malonsäureester zu  $\alpha$ -Cumarincarbonsäureester verbunden hatte, und den zunächst entstehenden Ester verseiften; während die  $\beta$ -Säure fast unzersezt destillirt, spaltet sich die  $\alpha$ -Säure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und Umbelliferon. Denselben Unterschied in der Beständigkeit fand v. Pechmann auch wieder beim Erhitzen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carbonsäuren anderer Cumarine, so z. B. bei



Da er die ersteren Verbindungen als substituirte Malonsäuren, die  $\beta$ -Verbindungen dagegen als Derivate der Fumarsäure auffasst, so erscheint der verschiedene Grad der Beständigkeit beim Erhitzen nicht auffallend. Den Ester der  $\beta$ -Cumarincarbonsäure gewannen v. Pechmann und v. Krafft (diese Berichte 34, 421 [1901]) durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Oxalessigester und Phenol.

Aus dem Oxyhydrochinon, welches durch J. Thiele's<sup>6)</sup> elegantes Darstellungsverfahren ja leicht zugänglich geworden ist, haben v. Pechmann und v. Krafft<sup>7)</sup> verschiedene Cumarine dargestellt. Durch Condensation mit Acetessigester entstand das  $\beta$ -Methyläsculetin, durch Behandlung mit Oxalessigester und alkoholischem Chlorzink der Aesculetin- $\beta$ -carbonsäureester, während der Oxyhydrochinonaldehyd

<sup>1)</sup> Gaz. chim. 24, II, 491 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 378 [1901].

<sup>3)</sup> Vergl. Michael, Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 35, 454 [1887].

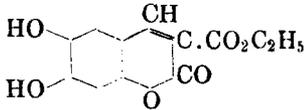
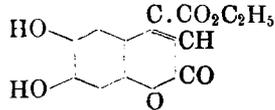
<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 385 [1901].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 31, 2593 [1898].

<sup>6)</sup> Diese Berichte 31, 1247 [1898].

<sup>7)</sup> Diese Berichte 34, 423 [1901].

Gattermann's<sup>1)</sup> mit Malonsäureester und Piperidin den  $\alpha$ -Carbonsäureester lieferte.

Aesculetin- $\alpha$ -carbonsäureester,Aesculetin- $\beta$ -carbonsäureester.

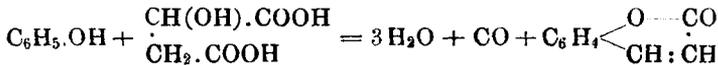
Das Silbersalz der Dimethyläsculetin- $\beta$ -carbonsäure spaltete beim Erhitzen Kohlensäure ab und bildete den Dimethyläther des Aesculetins.

In Gemeinschaft mit J. Obermiller<sup>2)</sup> hat v. Pechmann schliesslich einige Substitutionsproducte des  $\beta$ -Methylumbelliferons und seines Methyläthers beschrieben v. Pechmann kündigte bei dieser Gelegenheit an, dass er über die Fluorescenzerscheinungen der Oxy-cumarine demnächst im Zusammenhang publiciren werde.

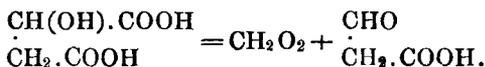
Leider ist es zu dieser Publication nicht mehr gekommen.

#### *Synthese von Cumarinen aus Aepfelsäure und Phenolen.*

Diese zweite sehr elegante Methode zur Darstellung von Cumarinen entdeckte v. Pechmann im Jahre 1884. In der Einleitung zu der Abhandlung über eine neue Bildungsweise<sup>3)</sup> der Cumarine und die Synthese des Daphnetins schildert und erklärt v. Pechmann das neue Verfahren in so vortrefflicher, lichtvoller Weise, dass ich nichts Besseres thun kann, als seine eigenen Worte (mit einigen unwesentlichen Kürzungen) anzuführen. »Lässt man concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink oder ähnlich wirkende Mittel bei erhöhter Temperatur auf ein Gemenge eines Phenols mit Aepfelsäure einwirken, so findet, je nach der Natur des angewandten Phenols mehr oder weniger glatt, unter Abspaltung von Wasser und Kohlenoxyd die Bildung eines Cumarins statt nach folgender Gleichung«:



»Die Cumarinbildung vollzieht sich in drei Phasen. 1. Die Aepfelsäure erleidet in der Hitze unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure oder des Chlorzinks eine Spaltung in Ameisensäure (resp. deren Zersetzungsproducte Kohlenoxyd und Wasser) und den hypothetischen Halbaldehyd der Malonsäure nach folgender Gleichung«:



<sup>1)</sup> Gattermann, diese Berichte 32, 258 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 660 [1901].

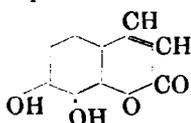
<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 929 [1884].



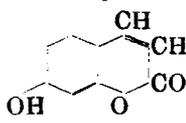
Diese Letztere condensirt sich dann in statu nascendi mit dem betreffenden Phenol in bekannter Weise zu einem Cumarinderivat.

So enthält diese denkwürdige Abhandlung von v. Pechmann bereits die Ansätze zu seinen klassischen Arbeiten über die Cumalinsäure und Acetondicarbonsäure. Den Anstoss dazu, sowie zu den Cumarin-Synthesen aus Aepfelsäure und Phenolen gab offenbar die Aufklärung, die Zergliederung und weitere Verfolgung der von Wittenberg (vergl. S 4436) aufgefundenen, aber nicht verstandenen Bildungsweise von  $\beta$ -Methylumbelliferon (Resocyanin) aus Resorcin, Citronensäure und concentrirter Schwefelsäure.

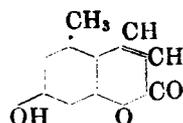
Zur Darstellung der Cumarine erhitzte v. Pechmann äquimolekulare Mengen von Aepfelsäure und einem Phenol mit concentrirter Schwefelsäure bis zum beginnenden Schäumen. Aus Resorcin entstand so das Umbelliferon, aus Pyrogallol das Daphnetin. Die Synthese des Umbelliferons war Tiemann und Levy<sup>1)</sup> schon früher gelungen mit Hülfe des von ihnen dargestellten Resorcylaldehyds, welcher nach dem Perkin'schen Verfahren das genannte Cumarin lieferte. Das Daphnetin dagegen wurde zuerst von v. Pechmann auf synthetischem Wege gewonnen; damit war dann auch gleichzeitig festgestellt, dass das Daphnetin das benachbarte Dioxycumarin ist.



Daphnetin



Umbelliferon



Homoumbelliferon.

In Gemeinschaft mit W. Welsh<sup>2)</sup> hat v. Pechmann die Anwendbarkeit der neuen Cumarin-Synthese auf andere Phenole untersucht. Mit Ausnahme des Phloroglucins reagirten alle angewandten Phenole. Indessen war die Reactionsfähigkeit derselben gegen Aepfelsäure eine sehr verschiedene. Während Resorcin, Orcin und Pyrogallol reichliche Mengen der entsprechenden Cumarine lieferten, erhielten v. Pechmann und Welsh aus Phenol, Kresol, Thymol, Hydrochinon und den beiden Naphtolen nur geringe Ausbeuten an den gesuchten Verbindungen. Aus Phenol bildeten sich kleine Mengen von dem gewöhnlichen Cumarin. Etwas genauer untersucht wurden die Cumarine aus Thymol, Hydrochinon, Orcin und  $\beta$ -Naphtol. Orcin und Aepfelsäure, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, lieferten quantitativ ein Homologes des Umbelliferons, das »Homoumbelliferon«, welches sich in Alkalien mit intensiv blauer Fluorescenz löst. Die Reaction ist so elegant, dass v. Pechmann sie als Vorlesungsversuch empfiehlt.

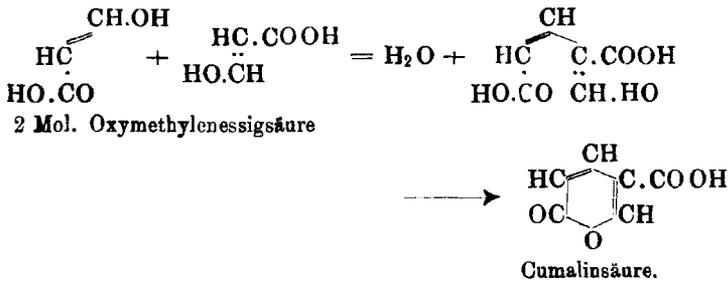
<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 2216 [1877].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1646 [1884].

v. Pechmann hatte gehofft, aus Phloroglucin, Aepfelsäure und Schwefelsäure das Aesculetin synthetisch darstellen zu können, welches auf Grund der Versuche von Will und Tiemann für ein Dioxy-cumarin gehalten wurde. Da nun aber die neue Darstellungsmethode für Cumarine beim Phloroglucin versagte, und da ferner das aus Acetessigester und Phloroglucin erhaltene Dioxycumarinderivat<sup>1)</sup> in seinen Farbreactionen völlige Verschiedenheit vom Aesculetin zeigte, so vermuthete v. Pechmann, dass das Aesculetin sich nicht, wie man vielfach glaubte, vom Phloroglucin, sondern vom Oxyhydrochinon ableite. Diese Vermuthung wurde später bestätigt von Gattermann und Koebner<sup>2)</sup>. Durch Anwendung der Perkin'schen Reaction auf den von ihnen dargestellten Aldehyd des Oxyhydrochinons konnten sie das Aesculetin synthetisch gewinnen.

#### Cumalinsäure.

Mit diesem Namen bezeichnete v. Pechmann<sup>3)</sup> das Condensationsproduct der Aepfelsäure, welches er beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink erhielt. Als  $\alpha$ -Oxysäure spaltet hierbei die Aepfelsäure Ameisensäure ab, welche unter den Versuchsbedingungen in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt, und nun condensiren sich zwei Moleküle des von v. Pechmann als Zwischenproduct angenommenen Halbaldehyds der Malonsäure, der sogenannten Formyl-essigsäure oder der tautomeren Oxymethylenessigsäure, unter Austritt von Wasser zu Cumalinsäure nach der Gleichung:



Er fasst die Cumalinsäure auf als niederstes Homologes der Isohydracetsäure von Hantzsch<sup>4)</sup>. Bildungsweise und Constitution dieser beiden Condensationsproducte betrachtet v. Pechmann als vollkommen analog, und später stellt er denselben noch zur Seite

<sup>1)</sup> v. Pechmann und Cohen, diese Berichte 17, 2189 [1884].

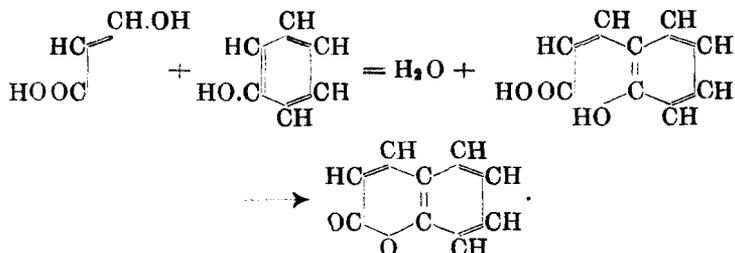
<sup>2)</sup> ibid 32, 278 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 936 [1884]; Ann. d. Chem. 264, 261 [1891].

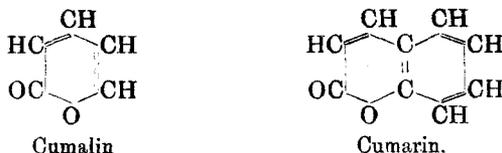
<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 222, 1 [1883].

die von ihm und Nieme<sup>1)</sup> aufgefundene Citracumalsäure. Die Iso-  
dehydracetsäure bildet sich bei längerem Stehen mit concentrirter  
Schwefelsäure durch Condensation zweier Moleküle Acetessigsäure und  
die Citracumalsäure in derselben Weise aus zwei Molekülen Aceton-  
dicarbonsäure.

Denselben Mechanismus nimmt v. Pechmann auch an für die  
Bildung der Cumarine aus Aepfelsäure, resp. Oxymethylenessigsäure,  
sowie  $\beta$ -Ketosäuren und Phenolen:



Die Cumalinsäure spaltet bei der trocknen Destillation ihres  
Quecksilberoxydulsalzes Kohlensäure ab und bildet das Cumalin,  
welches also zum Cumarin in ähnlicher Beziehung steht, wie das  
Pyridin zum Chinolin:



Das Cumalin, welches der Isohydracetsäure, der Citracumal-  
säure etc. zu Grunde liegt, kann also auch als die Muttersubstanz der  
Cumarine betrachtet werden, und offenbar wurden deshalb die Namen  
Cumalin und Cumalinsäure gewählt, um einerseits an die Beziehungen  
zum Cumarin und andererseits an die Entstehung aus Aepfelsäure zu  
erinnern. In der That zeigt das Cumalin nicht nur in der Bildungs-  
weise, sondern auch in vielen Eigenschaften Analogie mit dem Cumarin,  
z. B. in dem auffallend an Cumarin erinnernden Geruch, in der Be-  
ständigkeit gegen Wasser und Carbonate, gegen Anilin und Phenyl-  
hydrazin, sowie in seinem Verhalten gegen Alkalien.

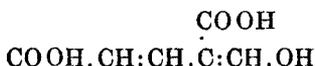
Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf ein Ge-  
menge von Ameisensäure- und Essigsäure-Ester haben Piutti<sup>2)</sup> und  
W. Wislicenus<sup>3)</sup> die Natriumverbindung des Oxymethylenessigesters,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 261, 190.

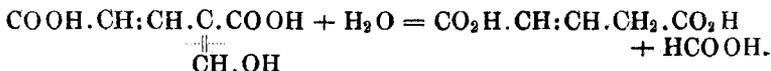
<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 537 [1887].      <sup>3)</sup> ibid. 20, 2930 [1887].

CH(ONa):CH.COO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, erhalten, welcher sich, mit verdünnten Säuren in Freiheit gesetzt, durch Vereinigung je dreier Moleküle zu Trimesinsäureester condensirt. Durch Eintragen dieses Natriumoxymethylenessigesters in concentrirte Schwefelsäure konnte nun v. Pechmann Cumalinsäure gewinnen, und ebenso gelang ihm die Darstellung des Umbelliferons durch Einwirkung jener Natriumverbindung auf die alkoholische Lösung von Resorcin. Damit kann die von v. Pechmann angenommene, intermediäre Bildung von Oxymethylenessigsäure bei den Synthesen der Cumalinsäure und der Cumarine als erwiesen gelten. Umgekehrt liess sich die Cumalinsäure oder ihr Methylester durch vorsichtige Behandlung mit Alkalien wieder spalten in Oxymethylenessigsäure, welche allerdings ihrer Unbeständigkeit wegen nicht als solche, wohl aber bei Gegenwart von Hydroxylamin in Form ihres Oxims, der  $\beta$ -*i*-Nitrosopropionsäure, oder ihres Condensationsproductes, des Trimesinsäuremonomethylesters, gefasst werden konnte. Hierbei muss Cumalinsäure unter Aufspaltung des Lactonringes durch Aufnahme von Wasser zunächst in Oxymethylenglutaconsäure übergehen, welche dann weiter in zwei Moleküle Oxymethylenessigsäure gespalten wird.

Als weitere Argumente für die obige Constitutionsformel der Cumalinsäure verwerthet v. Pechmann noch folgende Beobachtungen. Die einbasische Natur dieser Säure ergab sich aus dem Studium ihrer Salze und ihrer Ester; die Dampfdichte des Methylesters wies auf die einfache Molekulargrösse C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> hin. Ihre Auffassung als  $\delta$ -Lactonsäure stand im besten Einklang mit dem später zu besprechenden Uebergang von Cumalinsäuremethylester in ein Pyridinderivat, den  $\alpha$ '-Oxynicotinsäureester, sowie mit der hydrolytischen Aufspaltung der Cumalinsäure zu Oxymethylenglutaconsäure,



Die letztere Säure konnte zunächst zwar nicht isolirt werden; auf ihre Bildung schloss v. Pechmann aber aus ihren Spaltungsproducten. Ebenso wie die  $\beta$ -Ketosäuren erleidet die Oxymethylenglutaconsäure, oder deren tautomere Form, die Formylglutaconsäure, die Säure- und die Keton-Spaltung. Letztere wiegt vor beim Erhitzen der Cumalinsäure mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure und liefert Crotonaldehyd und Kohlensäure. Die Säure-Spaltung tritt hauptsächlich ein beim Kochen von cumalinsäurem Magnesium mit Barytwasser und erzeugt Glutaconsäure und Ameisensäure:

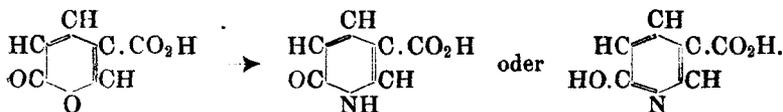




W. Wislicenus und W. Bindemann (Ann. d. Chem. 316, 181 [1901]) fanden später, dass die aus ihrer Natriumverbindung in Freiheit gesetzten Oxymethylenessigester sich sehr leicht nicht nur zu Trimesinsäureestern, sondern auch durch Vereinigung von je 2 Molekülen zu Oxymethylglutaconsäureestern condensiren.

#### Bildung von Pyridinderivaten aus Cumalinsäure<sup>1)</sup>.

Die Cumalinsäure nimmt unter der Einwirkung von wässrigem oder kohlenurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan die Elemente des Ammoniaks auf und geht unter Austritt von Wasser in eine Oxynicotinsäure über. Indessen giebt die Cumalinsäure wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nur Spuren dieses Pyridinderivats. Dagegen wird der Methyl ester der Cumalinsäure beim Stehen mit verdünntem Ammoniak nahezu quantitativ übergeführt in den Oxynicotinsäureester. Die aus Cumalinsäure entstehende Oxynicotinsäure erwies sich als identisch mit der Säure, welche Geigy und Koenigs<sup>2)</sup> aus der  $\alpha'$ -Oxychinolinsäure durch Abspaltung von Kohlensäure erhalten hatten. Durch Erhitzen ihrer Säure mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxchlorid gewannen v. Pechmann und Welsh eine gechlorte Säure, die beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure das Chlor gegen Wasserstoff austauschte und in die Nicotinsäure überging. Das Chlor in der Chlornicotinsäure zeigte eine ähnliche Reactionsfähigkeit wie das Chlor im  $\alpha$ -Chlorchinolin<sup>3)</sup>. Hieraus schlossen v. Pechmann und Welsh auf die  $\alpha$ -Stellung des Hydroxyls in ihrer Oxynicotinsäure. Diese Annahme wurde später bestätigt durch die Ueberführung<sup>4)</sup> von Carbo-styryl in dasselbe  $\alpha$ -Oxypyridin (oder  $\alpha$ -Pyridon), welches auch aus der Oxynicotinsäure durch Abspaltung von Kohlensäure erhalten werden kann. Mit der Umwandlung der Cumalinsäure in  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure, deren Constitution — abgesehen von der Entscheidung zwischen den beiden tautomeren Formeln — festgestellt war, gewann auch die von v. Pechmann angenommene Formel der Cumalinsäure eine starke Stütze:



<sup>1)</sup> v. Pechmann und Welsh, diese Berichte 17, 2384 [1884].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 589 [1884].

<sup>3)</sup> Friedländer und Ostermaier, diese Berichte 15, 332 [1882].

<sup>4)</sup> Koenigs und Feer, diese Berichte 18, 2394 [1885] und 19, 2432 [1886].

Ebenso leicht wie mit Ammoniak, verbindet sich Cumalinsäureester mit primären Basen, z. B. mit Methylamin oder Anilin. Die aus Methylamin entstehende Säure erwies sich als identisch mit der durch Methyliren der Oxynicotinsäure erhaltenen Verbindung. Da ferner die beiden aus Methylamin und Anilin erhaltenen Säuren beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser kein Ammoniak, sondern Methylamin resp. Anilin abspalten<sup>1)</sup>, so ist in denselben das Methyl resp. Phenyl an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden anzunehmen, worauf ja auch schon die synthetische Bildung dieser Substanzen hinweist.

Wie v. Pechmann mit Recht bemerkt, »gewinnt die leicht ausführbare Umwandlung der Aepfelsäure in Abkömmlinge der Nicotinsäure, welche bekanntlich in nahen Beziehungen zu zahlreichen Alkaloiden steht, ein erhöhtes Interesse durch die Wahrscheinlichkeit, dass im Organismus der Pflanze ähnliche Vorgänge stattfinden«. Als besonders nahe verwandt der Nicotinsäure sind seitdem von Jahns zwei natürlich vorkommende Pflanzenbasen erkannt worden, das von ihm im Bockshornsamen aufgefundene Trigonellin<sup>2)</sup> und ferner das aus der Betelnuss isolirte Arecolin.

v. Pechmann weist hin auf die Analogie zwischen der Cumalinsäure und der Chelidon- und Mecon-Säure, sowie auf den damals schon bekannten Uebergang dieser beiden Säuren in Pyridinderivate. Die Chelidonsäure ist neben noch nicht aufgeklärten Alkaloiden in Chelidonium majus aufgefunden worden, und die Meconsäure kommt bekanntlich zum Theil gebunden an die Opiumalkaloide in den unreifen Samenkapseln von Papaver somniferum vor. Diese beiden Pflanzensäuren zeigen einige Aehnlichkeit mit der Cumalinsäure in ihrem Verhalten gegen Alkalien und alkalische Erden, ganz besonders aber gegen Ammoniak. Durch Ammoniak werden dieselben mit der grössten Leichtigkeit in Oxypyridincarbonsäuren übergeführt, wie Lieben und Haitinger für die Chelidonsäure, Ost für die Meconsäure nachgewiesen haben. In ähnlicher Weise könnten wohl auch in den Pflanzen Pyridinderivate und Alkaloide aus gewissen stickstofffreien Säuren und Ammoniak entstehen.

Das bei Destillation von  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure übergehende  $\alpha$ -Pyridon oder  $\alpha$ -Oxypyridin haben v. Pechmann und O. Baltzer<sup>3)</sup> einem genaueren Studium unterworfen. Dasselbe reagirt ähnlich wie das Carbostyryl nach Friedländer und das  $\gamma$ -Oxypyridin nach Lieben und Haitinger in zwei tautomeren Formen als Pyridon und

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 18, 317 [1885].

<sup>2)</sup> vergl. auch Hantzsch, diese Berichte 19, 31 [1886].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3144 [1891].

Oxypyridin und bildet dementsprechend zwei Reihen von Aethern. Beim Erhitzen mit Jodalkylen geht das  $\alpha$ -Pyridon ebenso wie das Carbestyryl in *N*-Alkyläther (*N*-Alkylpyridone) über, während aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jodalkylen vorwiegend die *O*-Aether (*O*-Alkyloxyppyridine) entstehen. Die *N*-Aether sind fast geruchlos, verflüchtigen sich nicht mit Wasserdämpfen und spalten beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser primäre Amine ab. Die *O*-Aether riechen nach Pyridin, verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen und entwickeln, mit Natriumamalgam und Wasser gekocht, Ammoniak.

Was den Mechanismus der Bildung von Pyridinderivaten aus Cumalinsäure betrifft, welche schon durch einprocentiges Ammoniak erfolgt, so nimmt v. Pechmann<sup>1)</sup> an, dass zunächst der Lactonring hydrolytisch geöffnet wird, und dass die entstandene Oxymethylen-glutaconsäure direct mit Ammoniak reagirt; so erklärt v. Pechmann auch das Verhalten anderer Cumalinderivate gegen Ammoniak. Die Citracumalsäure und Isodehydracetsäure konnten v. Pechmann und Nieme<sup>2)</sup> zwar noch in Pyridinderivate überführen, indessen weniger leicht als die Cumalinsäure, und das Cumarin vermag bekanntlich garnicht in ein Pyridinderivat überzugehen. v. Pechmann leitet aus diesen Fällen die Regel ab: » $\delta$ -Lactone, welche durch Wasseraufnahme in  $\delta$ -Oxysäuren mit beweglichem Hydroxyl-Wasserstoff übergehen, werden durch Ammoniak in Pyridinderivate verwandelt.« Daher können weder Cumarin noch gesättigte  $\delta$ -Lactone, wie z. B. das  $\delta$ -Lacton der Capronsäure, Pyridinderivate liefern.

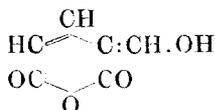
Andeutungen über eine Isocumalinsäure finden sich schon in v. Pechmann's zweiter Abhandlung über die Cumalinsäure<sup>3)</sup>, bestimmtere Angaben aber erst in einer vorläufigen Mittheilung<sup>4)</sup> über Isocumalinsäure«, der letzten Publication, die überhaupt von v. Pechmann veröffentlicht wurde. Durch längere dauernde Einwirkung von Ammoniak auf Cumalinsäuremethylester entsteht das Isocumalinsäureamid,  $C_6H_5O_3N$ , welches isomer ist mit der Oxynicotinsäure. Das Amid spaltet schon beim Kochen mit Pottasche Ammoniak ab und bildet das Kaliumsalz der einbasischen Isocumalinsäure,  $C_6H_4O_4$ . Diese Säure giebt mit Eisenchlorid eine violetterthe. Farbreaction und geht schon beim Stehen mit Methylalkohol in den Methylester der Isocumalinsäure über, welcher dieselbe Molekulargrösse besitzt wie der Cumalinsäuremethylester. Mit Ammoniak bildet die Isocumalinsäure fast augenblicklich das in kalter Soda unlösliche Amid. v. Pechmann sucht die Bildung der Isocumalinsäure zu erklären durch die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 182 [1893].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 261, 195 [1881].

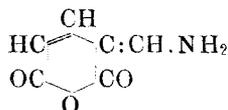
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 273, 171 [1893].    <sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 1406 [1901].

intermediäre Aufspaltung der Cumalinsäure zu Oxymethylglutaconsäure,  
 $\text{HOOC} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$   
 $\text{CH} \cdot \text{OH}$ , welche in zweierlei Weise Wasser

abspalten und entweder Cumalinsäure regeneriren oder aber Isocumalinsäure bilden kann. Für Letztere und ihr Amid nimmt v. Pechmann unter allem Vorbehalt die folgenden Formeln an:



Isocumalinsäure



Isocumalinsäureamid.

Da v. Pechmann das intermediäre Auftreten von Oxymethylenessigsäure beim Uebergang von Aepfelsäure in Cumalinsäure in hohem Grade wahrscheinlich gemacht hat, so möge hier die Besprechung seiner bedeutsamen Arbeit: »Ueber die Constitution des Acetessigesters und des sogenannten Formylessigesters« Platz finden. In dem wogenden Kampf der Ansichten über die Structur des Acetessigesters machten L. Claisen<sup>1)</sup>, sowie v. Pechmann<sup>2)</sup> neue und fruchtbare Gesichtspunkte geltend, welche geeignet waren, einiges zur Klärung dieser heiss umstrittenen Frage beizutragen.

Als Formylketone hatte Claisen 1887 die Verbindungen bezeichnet, welche er durch Vereinigung von Ameisensäureester mit Aceton und Acetophenon mittelst Natrium oder Natriumäthylat erhalten hatte, weil er anfangs in denselben eine Formyl(CHO)-Gruppe annahm und diesen Condensationsproducten die Formeln  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$  zuschrieb. In derselben Weise wurde die von Piutti und W. Wislicenus aus Ameisensäure und Essigsäure-Ester erhaltene Natriumverbindung als Natriumformylessigsäureester aufgefasst,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{CHO}$ . Verschiedene Beobachtungen und vor allem das eingehende Studium des aus Ameisensäureester und Campher dargestellten Formylcamphers führten Claisen<sup>3)</sup> und seine Mitarbeiter zu dem Resultat, dass in diesen Formylketonen nicht der Formylrest  $-\text{CHO}$ , sondern die tautomere Oxymethylengruppe  $>\text{CH} \cdot \text{OH}$  anzunehmen sei. Dasselbe gilt dann auch für die anderen, von Claisen dargestellten Ketoaldehyde, für welche Claisen<sup>4)</sup> aus seinen Versuchen die Regel ableitet: »Wenn

<sup>1)</sup> Claisen, diese Berichte 25, 1776 [1892]. Auf die späteren wichtigen Arbeiten Claisen's über die *C*- und *O*-Acylderivate des Acetessigesters und der 1,3-Diketone kann ich hier nicht näher eingehen.

<sup>2)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 25, 1040, 410 [1892].

<sup>3)</sup> Sitzungsber. der math.-physik. Klasse der kgl. bayerischen Akademie der Wissensch. 20, 464 [1890]; diese Berichte 24, Ref. 86 [1891].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 1781 [1892].

im Acetaldehyd oder in seinen Homologen ein Wasserstoff durch ein Säureradical ersetzt wird, so scheint allgemein eine Verschiebung der Aldehydform in die Vinylalkoholform stattzufinden«, z. B.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot OH$ .

Für den Formyllessigester von W. Wislicenus, sowie später (S. 4445) für die Formylglutaconsäure hat v. Pechmann den Nachweis erbracht, dass in denselben nicht der Formylrest, sondern die Oxymethylengruppe enthalten ist. Bei dem vergleichenden Studium des Oxymethylenessigsäure-,  $CH(OH) : CH \cdot COOC_2H_5$ , und des Acetessigsäure-Esters fand v. Pechmann das chemische Verhalten derartig verschieden, dass ihm für den Acetessigester die alte Geuther'sche, von Nef hartnäckig verteidigte Enolformel,  $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot COOC_2H_5$ , unzulässig erschien.

So vermag z. B. Acetessigester bei Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge eine Monobenzoyl- und Dibenzoyl<sup>1)</sup>-Verbindung zu bilden, in welchem die Benzoylreste an Kohlenstoff gebunden sind; der Monobenzoylacetessigester ist in Alkali löslich. Wird aber Natriumformyllessigester in Natronlauge mit Benzoylchlorid geschüttelt, so entsteht nur ein Monobenzoylderivat, welches in Alkali unlöslich ist und in welchem der Benzoylrest an Sauerstoff gebunden ist. Dasselbe wird nicht mehr durch Eisenchlorid gefärbt, giebt kein Kupfersalz und vermag zwei Atome Brom zu addiren. Auch aus dem Acetat des Formyllessigesters konnte v. Pechmann ein Dibromid gewinnen, während Acetessigester kein Brom anlagert.

Claisen<sup>2)</sup> hebt mit Recht hervor, dass die Uebertragung der Schlüsse von der Structur der Natriumverbindung des Oxymethylenessigesters auf die Constitution des freien Esters ebenso wenig statthaft erscheint wie beim Acetessigester; denn sonst würde aus der Umsetzung<sup>3)</sup> zwischen Natracetessigester und Chlorkohlensäureester, wobei vorwiegend das *O*-Carboxäthylderivat,  $CH_3 \cdot C \cdot O \cdot CO_2C_2H_5$ , entsteht, folgen, dass dem freien Acetessigester die Enolformel zukommt.

<sup>1)</sup> Anmerkung: Claisen's umfassende und sorgfältige Untersuchungen über die 1,3-Diketone (vergl. namentlich Ann. d. Chem. 291, 25 [1896]), machen es sehr wahrscheinlich, dass in den Diacylverbindungen des Acetessigesters, also auch im Dibenzoylacetessigester, nicht beide Benzoylreste an Kohlenstoff gebunden sind, sondern dass das erste Acyl an den Kohlenstoff, das zweite aber an den Sauerstoff getreten ist.

<sup>2)</sup> Claisen, diese Berichte 25, 1782 [1892].

<sup>3)</sup> Claisen, Ann. d. Chem. 277, 164, und A. Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 473 [1888]. Michael war wohl der Erste, welcher den verschiedenen Bau des freien Acetessigesters ( $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ ) und des Natracetessigesters ( $CH_3 \cdot C(ONa) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ ) annahm.

Beweisender sind die Resultate der folgenden Versuche. Da der Formyllessigester selbst zu wenig beständig ist, so wurde von v. Pechmann der völlig analog entstehende Formylpropionsäureester<sup>1)</sup>,  $\text{CH(OH):C(CH}_3\text{).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , und von Claisen der Formylphenylessigester<sup>2)</sup>,  $\text{CH(OH):C(C}_6\text{H}_5\text{).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , mit Essigsäureanhydrid erhitzt. In der That liessen sich die beiden substituirten Formyllessigester auf diesem Wege direct acetylire. Das spricht also ebenfalls für eine Hydroxylgruppe im Formyllessigester und seinen Derivaten. Entgegen den Angaben von Nef<sup>2)</sup> bildet der Acetessigester nach v. Pechmann's<sup>3)</sup> Versuchen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nur Spuren der Mono-*O*-acetylverbindung, dagegen reichlich *C*-Diacetyllessigester (und daneben nicht unerhebliche Mengen Dehydracetsäure). Damit war die letzte experimentelle Stütze für die Geuther-Nef'sche Enolformel des freien Acetessigesters gefallen. *O*-Acetylacetessigester entsteht nach v. Pechmann allerdings in ziemlich erheblicher Menge beim Schütteln von Acetessigester mit Natronlauge und Essigsäureanhydrid.

Als ein weiteres Argument gegen die Annahme einer Aldehydgruppe im Formyllessigester führt v. Pechmann<sup>4)</sup> an, dass es weder durch Oxydation mit Salpetersäure, noch mit Kaliumpermanganat, noch mit ammoniakalischer Silberlösung gelang, denselben zu Malonsäure zu oxydiren, sondern es wurde lediglich Glyoxylsäure, und aus dem entsprechend gebauten Formylphenylessigester durch kalte Chämälönlösung nur Benzoylameisensäure erhalten. Dieses Verhalten entspricht der von Claisen und Bishop nachgewiesenen Thatsache, dass der Oxymethylenampher bei der Oxydation nicht Camphocarbonsäure, sondern Camphochinon liefert. Der Formyllessigester und Formylphenylessigester kann daher, wie schon Claisen<sup>5)</sup> auf Grund anderer Beobachtungen geschlossen hatte, keinen Formylrest, sondern er muss eine Oxymethylengruppe enthalten und ist daher als Oxymethylenessigester oder als  $\beta$ -Oxyacrylsäureester zu bezeichnen.

Die gänzliche Verschiedenheit des chemischen Verhaltens von Acetessigester und Oxymethylenessigester schliesst nach v. Pechmann's Ansicht einen analogen Bau beider Verbindungen aus, und, da für die letztere Substanz die Oxymethylengruppe nachgewiesen ist, so muss dem Acetessigester die Ketoform zukommen.

1) W. Wislicenus, diese Berichte 20, 2930 [1887]; Ann. d. Chem. 291, 147.

2) Nef, Ann. d. Chem. 276, 212.

3) v. Pechmann, ibid. 278, 223.

4) v. Pechmann, diese Berichte 25, 410, 1040 [1892]

5) Sitzungsber. der math.-physik. Klasse der kgl. bayer. Akademie der Wissensch. 20, 464 [1890].

*Acetondicarbonsäure.*

Diese Säure wurde von v. Pechmann<sup>1)</sup> im Jahre 1884 entdeckt, als er wasserfreie Citronensäure mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Beendigung der Kohlenoxydentwicklung erwärmte und das Product in Eiswasser goss. Das Verhalten der Citronensäure gegen concentrirte Schwefelsäure war schon lange vorher von verschiedenen Chemikern, u. a. von Robiquet, Gerhardt, Dumas, studirt worden. Alle hatten sich damit begnügt, die Endproducte der Reaction, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton festzustellen. Aber niemand hatte das wichtige Zwischenproduct, die Acetondicarbonsäure, isolirt, ebenso wie man bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aepfelsäure zwar schon die Entwicklung von Kohlenoxyd beobachtet, die Bildung von Cumalinsäure aber übersehen hatte.

v. Pechmann war gewohnt, complicirtere Reactionen in einzelne Phasen zu zergliedern und sich dadurch Rechenschaft von dem »Mechanismus« derselben zu geben.

Nachdem er das von Wittenberg durch Erhitzen von Citronensäure und Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene Resorcin als identisch erkannt hatte mit dem  $\beta$ -Methylumbelliferon, welches er mit Duisberg aus Acetessigestern und Resorcin gewonnen hatte, fahndete v. Pechmann auf die Acetondicarbonsäure, deren Entstehung seiner Ansicht nach der Bildung des genannten Cumarins aus Citronensäure vorausgehen musste. Ebenso suchte er der Oxymethylenessigsäure habhaft zu werden, welche er als Zwischenproduct bei der Synthese von Cumarinen aus Phenolen und Aepfelsäure annahm. Nach mannigfach variirten Bedingungen gelang es seiner Experimentirkunst und Beobachtungsgabe, jene vorausgesetzten Zwischenproducte zu fassen. An Stelle der Oxymethylenessigsäure trat ihr Condensationsproduct auf, die Cumalinsäure.

Die Acetondicarbonsäure und ihre Ester zeigen nun in ihrem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit der Acetonmonocarbonsäure oder Acetessigsäure und den Acetessigestern. Die wässrige Lösung der Acetondicarbonsäure wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt; die alkoholische Lösung des Diäthylesters, der am besten aus der Säure durch Aetherificirung mittels Alkohol und Salzsäure dargestellt wird, nimmt ebenso wie die des Acetessigesters auf Zusatz von Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung an. Der Acetondicarbonsäureester besitzt stärker sauren Charakter als der Acetessigester, sofern er schon beim Schütteln mit Sodalösung allmählich aufgenommen wird. Er liefert Kaliumsalze mit einem und mit zwei Atomen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2542 [1884]. Ausführliche, zusammenfassende Abhandlung Ann. d. Chem. 261, 151 [1890].



auszutauschen. Durch successive Einwirkung von Natriummethylat und Halogenalkylen lassen sich nach und nach die vier Wasserstoffatome der beiden Methylengruppen durch Alkyle vertreten<sup>1)</sup>. Der Eintritt zweier Alkyle führt zu symmetrisch substituirtten Acetondicarbonensäureestern. So giebt z. B. der Dimethylacetondicarbonensäureester beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das symmetrische Diäthylketon, und ebenso entsteht aus dem Dibenzylacetondicarbonensäureester das symmetrische Dibenzylacetone. Gleichzeitig ist damit nachgewiesen, dass die Alkyle ebenso wie beim Acetessigesten an den Kohlenstoff treten. Während die substituirtten Acetondicarbonensäureester sehr leicht die Ketonspaltung erleiden unter Bildung der entsprechenden Substitutionsproducte resp. Homologen des Acetons, liessen sich die durch Verseifung entstehenden Acetondicarbonensäuren nur bei den symmetrischen (also den zwei- und vier-fach) substituirtten Alkylderivaten isoliren. War die Symmetrie bei zweifach substituirtten Acetondicarbonensäureestern gestört durch erhebliche Verschiedenheit in der Grösse der beiden Alkyle, wie z. B. beim Benzylmethylacetondicarbonensäureester<sup>2)</sup>, so gelang die Isolirung der durch Verseifung entstandenen Säure (Methylbenzylacetondicarbonensäure) nicht. Die unsymmetrisch substituirtten Acetondicarbonensäuren sind ebenso, wie die Acetessigsäure und ihre Homologen viel unbeständiger und spalten leichter Kohlensäure ab als die symmetrisch gebaute Acetondicarbonensäure und deren symmetrische Substitutionsproducte.

Durch successives, zweimaliges Einführen von je einem Atom Natrium und Erwärmen mit Benzoylchlorid wurde der Diphenylpyrondicarbonensäureester<sup>3)</sup> erhalten, dessen Entstehung der von Conrad und Guthzeit beobachteten Bildung von Dimethylpyrondicarbonensäureester aus Kupferacetessigesten und Chlorkohlenoxyd entspricht. Bei vorsichtiger Reduction von Acetondicarbonensäure mit Natriumamalgam und Wasser entstand in reichlicher Ausbente die  $\beta$ -Oxyglutarsäure<sup>4)</sup>,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Diese Säure spaltet beim Destilliren im Vacuum oder beim Kochen mit sechzigprocentiger Schwefelsäure Wasser ab und geht in Glutaconsäure über. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor liess sich die  $\beta$ -Oxyglutarsäure zu Glutarsäure reduciren.

Wie zwei Moleküle Natracetessigesten durch Einwirkung von Jod zu Diacetberneinsäureester verankert werden, so bildet<sup>5)</sup> sich aus

<sup>1)</sup> v. Pechmann und Dünschmann, diese Berichte 18, 2289 [1885]; Ann. d. Chem. 261, 163.

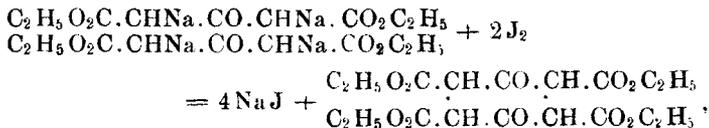
<sup>2)</sup> v. Pechmann und Jenisch, diese Berichte 24, 3248 [1891].

<sup>3)</sup> v. Pechmann und Dünschmann, Ann. d. Chem. 261, 189 [1891].

<sup>4)</sup> v. Pechmann und Jenisch, diese Berichte 24, 3350 [1891].

<sup>5)</sup> v. Pechmann und L. Wolmann, diese Berichte 30, 2569 [1897].

zwei Molekülen Dinatriumacetondicarbonsäureester bei Behandlung mit ätherischer Jodlösung der Hydrochinontetracarbonsäureester, indem der intermediär entstehende *p*-Diketoexamethylentetracarbonsäureester von Neef<sup>1)</sup>:



wie besondere Versuche v. Pechmann's zeigten, durch die oxydierende Wirkung des Jods sofort zu Hydrochinontetracarbonsäureester oxydirt wird.

Aus allen diesen Reactionen geht also die ausserordentliche Aehnlichkeit des Acetondicarbonsäureesters mit dem Acetessigester hervor, in welchen sich der Erstere ja auch leicht überführen lässt (Seite 4453). Man kann daher ebenso wie beim Acetessigester fragen: Kommt demselben in der That die Ketoformel  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  oder die tautomere Enolformel des  $\beta$ -Oxyglutaconsäureesters,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , zu? Als Argument zu Gunsten der Ketonformel macht v. Pechmann<sup>2)</sup> geltend die Existenz des Dikaliumsalzes, in welchem die beiden Kaliumatome an Kohlenstoff gebunden sein müssen. Aus dem Monokaliumsalz konnte v. Pechmann eine Silberverbindung darstellen, welche sich mit Jodmethyl umsetzte zu demselben *C*-Methylacetondicarbonsäureester, welchen v. Pechmann und Dünschmann<sup>3)</sup> mittels Natriumäthylat und Jodmethyl gewonnen hatten, und von welchem nachgewiesen wurde, dass die Methylgruppe an Kohlenstoff gebunden ist. Im Silberacetondicarbonsäureester ist daher höchst wahrscheinlich das Silber ebenfalls an Kohlenstoff gebunden, und für den Dicarbonsäureester die Ketonformel anzunehmen.

Ferner führt v. Pechmann die Indifferenz dieses Esters gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid als ein weiteres Argument gegen das Vorhandensein eines Hydroxyls in demselben an. Die freie Acetondicarbonsäure dagegen wird durch die beiden genannten Reagentien sehr leicht angegriffen. Bei genauerem Studium<sup>4)</sup> zeigte sich, dass dabei nicht Hydroxylwasserstoffatome, sondern dass je ein Wasserstoffatom der beiden Methylengruppen durch Acetyl vertreten wird.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 237, 35.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 4095 [1891].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 261, 182.

<sup>4)</sup> v. Pechmann und F. Neger vorl. Mitth., diese Berichte 24, 3600 [1891]; ausführlicher Ann. d. Chem. 273, 186 [1892].

Das beim Erwärmen von Acetondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid resultierende Product ist eine einbasische Säure,  $C_9H_8O_6$ , und zerfällt glatt — am besten bei wiederholtem Eindampfen des Kaliumsalzes auf dem Wasserbade — in Kohlensäure und Dehydracetsäure. Die Säure  $C_9H_8O_6$  ist also eine Dehydraceticarbonäure. Dies ist die bequemste Methode zur Darstellung von Dehydracetsäure, welche in einer Ausbeute von 30 pCt. der angewandten Citronensäure gewonnen wurde.

Wie v. Baeyer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester den Phloroglucintricarbonäureester, und durch Schmelzen desselben mit Kalihydrat das Phloroglucin synthetisch dargestellt hatte, so gelang v. Pechmann und H. Cornelius<sup>2)</sup> die Synthese des Orcins aus Acetondicarbonäureester. Beim Erhitzen dieses Esters mit der Mononatriumverbindung desselben bildet sich zunächst die Natriumverbindung eines Dioxyphenylessigdicarbonäureesters (Orcintricarbonäureesters). Wird derselbe mit Aetzkali geschmolzen, so findet Verseifung und Abspaltung der beiden an den Benzolkern gebundenen Carboxyle statt, und das Silbersalz der so gebildeten, sym-

metrischen Dioxyphenylessigsäure,  $HO \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , liefert bei

der trocknen Destillation Orcin.

Später haben v. Pechmann und L. Wolmann<sup>3)</sup> beobachtet, dass reichliche Mengen des obigen Dioxyphenylessigdicarbonäureesters neben Acetondicarbonäureester entstehen, wenn man eine mit Salzsäure gesättigte, alkoholische Lösung von Acetondicarbonäure 2—3 Wochen sich selbst überlässt.

Auch aus dem Acetondicarbonäureester hat v. Pechmann<sup>4)</sup> ebenso wie aus dem Cumalinsäureester Pyridinderivate erhalten. Bei zweitägigem Stehen von Acetondicarbonäureester mit sehr concentrirtem, wässrigem Ammoniak entsteht zunächst eine krystallisirte Verbindung  $C_7H_{14}N_2O_2$ , wahrscheinlich  $\beta$ -Oxyaminoglutaminsäureester. Dieselbe geht bei kurzem Kochen mit Sodalösung über in ein Pyridinderivat  $C_5H_8N_2O_2$ , das »Glutazin«, welches sowohl Salze mit einem Aequivalent Mineralsäure, als auch mit einem Aequivalent Metall zu bilden vermag. Das Glutazin spaltet schon bei kurzem Kochen mit Salzsäure Ammoniak ab und bildet 1.3.5-Trioxypyridin,  $C_5H_5NO_3$ . Dasselbe bildet ebenfalls Salze mit einem Aequivalent Säure und einem

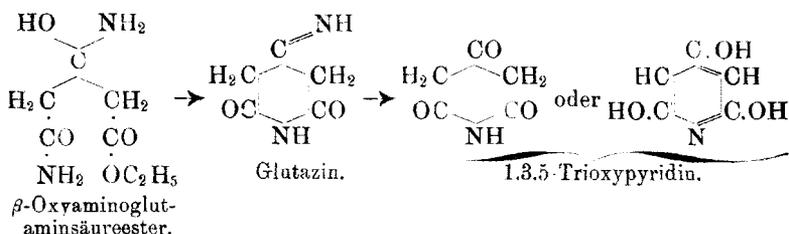
<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3454 [1885].

<sup>2)</sup> Ibid. 19, 1446 [1886].

<sup>3)</sup> Ibid. 31, 2014 [1898].

<sup>4)</sup> v. Pechmann und H. Stokes, diese Berichte 18, 2290 [1885]; 19, 2694, 3076 [1886]; v. Pechmann, ibid. 20, 2656 [1887].

Aequivalent Metall. v. Pechmann formulirt diese stickstoffhaltigen Producte unter Vorbehalt folgendermassen:



Für die Annahme einer Imidogruppe am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom in der Seitenkette des Glutazins spricht u. a. die Bildung eines Nitro- und Dinitro-Nitrosamins. Ueberschüssiges Bromwasser spaltet selbst in sehr verdünnten, sauren Lösungen von Glutazin und von Trioxypyridin Kohlensäure ab und liefert Pentabromacetylacetamid,  $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , welches, mit Wasser gekocht, in Kohlensäure, Bromoform und Dibromacetamid zerfällt. Diese Bildung von Dibromacetamid aus Trioxypyridin vergleicht v. Pechmann mit der durch Einwirkung von Chlor erfolgenden Umwandlung des Phloroglucins in Dichloressigsäure.

In der That zeigt auch sonst das Trioxypyridin manche Analogien mit dem Phloroglucin, namentlich in der Fähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, und im Verhalten gegen Ammoniak und gegen Hydroxylamin. Ammoniak regenerirt aus Trioxypyridin — beim Erhitzen mit Ammoniumacetat auf  $120-140^\circ$  — das Glutazin, und verwandelt Phloroglucin in Phloramin. Hydroxylamin liefert mit Phloroglucin ein Trioxim<sup>1)</sup>, mit Trioxypyridin, sowie mit Glutazin ein Monoxim. Für das Trioxypyridin nimmt v. Pechmann daher eine ähnliche Tautomerie an, wie sie v. Baeyer für das Phloroglucin nachgewiesen hat. Die Bildung eines Anhydrids, welches weder mit Hydroxylamin noch mit Ammoniak reagirt, spricht für die Phenolformel, die Bildung eines Oxims für die Ketoformel des Trioxypyridins.

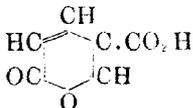
Die Analogie zwischen Acetondicarbonsäure und Acetessigsäure giebt sich u. a. auch im Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zu erkennen. Wie schon oben (S. 4444) erwähnt, bewirkt die Schwefelsäure bei langem Stehen die Condensation zweier Moleküle Acetessigester zu Isodehydracetsäure<sup>2)</sup> (Dimethylcumalinsäure), sowie die nach demselben Mechanismus erfolgende Vereinigung zweier Moleküle Acetondicarbonsäure,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$ , zu einem Condensationsproduct  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8$ ,

<sup>1)</sup> v. Baeyer, diese Berichte 19, 159 [1886].

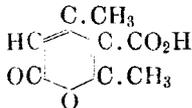
<sup>2)</sup> Hantzsch, Ann. d. Chem. 222, 1 [1883].

welches v. Pechmann als Citracumalsäure bezeichnet, und welches er in Gemeinschaft mit A. Nieme<sup>1)</sup> genauer untersucht hat.

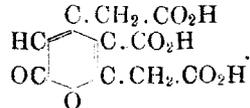
Die Citracumalsäure spaltet beim Erhitzen auf 190—200° zwei Moleküle Kohlensäure ab und geht in die Isodehydracetsäure über. Auf Grund dieser Spaltung einerseits, sowie ihrer Bildungsweise andererseits ist also die Citracumalsäure zu betrachten als eine in den beiden Methylgruppen carboxylirte Isodehydracetsäure:



Cumalinsäure



Isodehydracetsäure



Citracumalsäure

»β-Ketosäuren werden also durch concentrirte Schwefelsäure zu Carbonsäuren des Cumalins condensirt. Die Analogie, welche zwischen Citracumalsäure, Isodehydracetsäure und Cumalinsäure bezüglich ihrer Entstehung und ihrer Constitution herrscht, findet sich auch in ihren Eigenschaften wieder.« Dies zeigt sich auch in der Ueberföhrbarkeit der drei Säuren in Pyridinderivate (vergl. S. 4449).

Die Citracumalsäure verliert bei wiederholtem Eindampfen mit starkem Ammoniak auf dem Wasserbade Kohlensäure und geht über in eine Lutidoncarbonsäure, welche bei der trocknen Destillation nochmals Kohlensäure abspaltet und das von Hantzsch entdeckte Pseudolutidostyryl liefert. Vergebens hatte Hantzsch versucht, die Isodehydracetsäure in ein Pyridinderivat überzuführen, und er zweifelte<sup>2)</sup> daher an der Richtigkeit der von v. Pechmann aufgestellten Cumalinsäureformel; wohl aber gelang es v. Pechmann und Nieme, das von Hantzsch<sup>3)</sup> isolirte, aus Acetessigester zunächst entstehende, ätherartige Condensationsproduct  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9$  durch Behandlung mit Ammoniak in Pseudolutidostyrylcarbonsäure<sup>4)</sup> umzuwandeln.

Ebenso wie Ceresole<sup>5)</sup> durch vorsichtiges Verseifen von Acetessigester mit kalter, verdünnter Kalilauge, Hinzufügen der äquimolekularen Menge Natriumnitrit und Ansäuern das Isonitrosoacetone von V. Meyer und Züblin gewann, so konnten v. Pechmann und Wehsarg<sup>6)</sup> aus der Acetondicarbonsäure durch Vermischen ihrer

1) v. Pechmann u. Nieme, Ann. d. Chem. 261, 190 [1891].

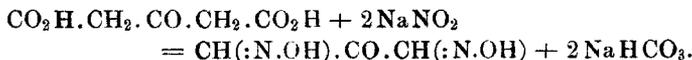
2) Hantzsch, diese Berichte 17, 2919, Anm. [1884].

3) Hantzsch, Ann. d. Chem. 222, 2 [1884] Nach den Versuchen von Anschütz (l. c. 158) ist dasselbe ein zusammenkrystallisirendes Gemisch von Isodehydracetsäure und Isodehydracetsäureester.

4) Vergl. auch Anschütz, Bendix u. Kerp, Ann. d. Chem. 259, 148.

5) Diese Berichte 15, 1326 [1882]. 6) Diese Berichte 19, 2465 [1886].

eiskalten, wässrigen Lösung mit zwei Mol.-Gew. Natriumnitrit Diisonitrosoacetone darstellen:

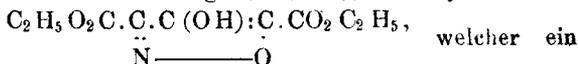


Gegen Wasser wenig widerstandsfähig, bildet das Diisonitrosoacetone beständige, orangefarbene Alkalisalze. Analog der Isonitrosomalonsäure von v. Baeyer<sup>1)</sup>, zerfällt das Diisonitrosoacetone beim Kochen mit Wasser in Blausäure, Kohlensäure und Wasser:



Als weiteres Spaltungsproduct beobachteten v. Pechmann und Wehsarg<sup>2)</sup> hierbei saures oxalsaures Ammoniak. Mit Eisessig gekocht, lieferte das Diisonitrosoacetone Blausäure und Oxaminsäure. Mit Hydroxylamin verbindet sich das Diisonitrosoacetone zu Triisonitrosopropan,  $\text{CH}(:\text{N} \cdot \text{OH})\text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}(:\text{N} \cdot \text{OH})$ , mit einem Molekül Phenylhydrazin zu einem »Hydrazoxim«, dem Diisonitrosoacetone-Phenylhydrazon,  $\text{CH}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(:\text{N} \cdot \text{OH})$ .

Durch Zusammenbringen von Acetondicarbon säureester mit der äquimolekularen Menge Amylnitrit und etwas Salzsäure (nach Claisen's Verfahren) erhielt v. Pechmann<sup>3)</sup> den Monoisonitrosoacetondicarbon säureester,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ; derselbe löst sich mit gelber Farbe in Alkalien. Bei Behandlung des Acetondicarbon säureesters mit zwei oder besser mit drei Mol.-Gew. Amylnitrit und etwas Salzsäure bildet sich statt des erwarteten Diisonitrosoderivats eine Isoxazolverbindung  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_6$ , der Oxyisoxazoldicarbon säureester:



phenolartiges Hydroxyl, aber keine Oximidogruppe und keine Keto-Gruppe mehr enthält, und welcher durch Alkalien zu einer dreiatomigen Säure verseift wird. v. Pechmann stellt die Thatsache, dass eine 1.3-Dimethylenverbindung mit salpetriger Säure anstatt eines Dioxims ein Isoxazol liefert, in Parallele mit dem von Claisen und Lowman<sup>4)</sup> aufgeklärten Verhalten der 1.3-Diketone gegen Hydroxylamin. Auch in diesem Falle entstehen bekanntlich nicht Dioxime, sondern Isoxazole, welche ja auf diesem Wege von Claisen entdeckt wurden.

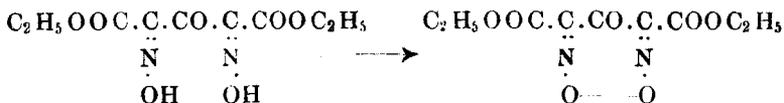
Bei der Oxydation des Oxyisoxazoldicarbon säureesters mit concentrirter Salpetersäure entsteht viel Blausäure und saurer Mesoxalsäureester, welcher Letzterer auch durch directe Oxydation des Acetondicarbon säureesters mit concentrirter Salpetersäure erhalten wird.

1) Ann. d. Chem. 131, 292 [1864]. 2) Diese Berichte 21, 2989 [1888].

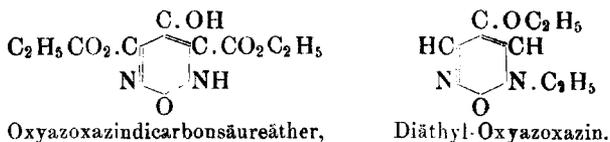
3) v. Pechmann, diese Berichte 24, 857 [1891].

4) Diese Berichte 28, 1150 [1888].

Lässt man auf Acetondicarbonsäureester oder dessen Monoisonitroso-Verbindung sehr rothe, rauchende Salpetersäure einwirken, so entsteht neben Oxalsäure und dem sauren Ester der Mesoxalsäure das Superoxyd<sup>1)</sup> des Diisonitrosoacetondicarbonsäureesters nach der Gleichung:



Das Superoxyd des Diisonitrosoacetondicarbonsäureesters ist gelb gefärbt und entspricht nach Entstehungsweise und Structur den farblosen sogen. Superoxyden der 1,2-Dioxime<sup>2)</sup>, z. B. des Benzildioxims. Von diesen unterscheidet es sich durch seine grosse Reactionsfähigkeit, namentlich Reductionsmitteln gegenüber. Hierbei bildet sich Oxyazoxazindicarbonsäureester; das aus demselben dargestellte Diäthyloxyazoxazin, ein indifferentes Oel, zeigt eine bemerkenswerthe Festigkeit, z. B. gegen concentrirte Salpetersäure, welche es nicht etwa zerstört, sondern in ein Mononitroderivat verwandelt:



#### «-Diketone.

Eine anscheinend geringfügige Beobachtung führte v. Pechmann im Jahre 1887 bei weiterer Verfolgung zur Entdeckung der «-Diketone. Aus dem Benzaldoxim hatte v. Pechmann<sup>3)</sup> durch Schütteln mit concentrirter Bisulfitlösung eine gut krystallisirte Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$  erhalten, welche sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren quantitativ spaltete in Benzaldehyd, Natriumsulfat, schweflige Säure und Ammoniak. »Orientirende Versuche mit anderen Isonitrosoverbindungen ergaben, dass sich dieselben unter den angegebenen Bedingungen mit Alkalibisulfiten zu Verbindungen vereinigen, welche dieselben Zersetzungsercheinungen wie das Benzaldoximderivat zeigen und demnach wohl eine analoge Constitution besitzen.«

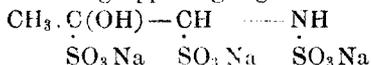
v. Pechmann untersuchte nun das Verhalten eines Isonitrosoketons, und zwar zunächst des Isonitrosoacetons, gegen Bisulfit. Dabei

<sup>1)</sup> v. Pechmann u. P. Henry, diese Berichte 26, 997 [1893].

<sup>2)</sup> Koreff, diese Berichte 19, 183 [1886].

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 20, 2539 [1887].

bildet sich ein Additionsproduct mit drei Molekülen Bisulfit, von welchen eines an die Ketogruppe angelagert ist:



Dasselbe zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Schwefelsäure, schweflige Säure, Ammoniak und Methylglyoxal, welches v. Pechmann in Form seines Osazon- und Chinoxalin-Derivats fasste.

Durch Behandlung eines äquimolekularen Gemenges von Acetophenon und Amylnitrit mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat hatten Claisen und O. Manasse<sup>1)</sup> das Isonitrosoacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ , erhalten. Auch diese Verbindung addirt nach v. Pechmann<sup>2)</sup> Natriumbisulfit, und dieses Additionsproduct giebt, kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, das gut krystallisirte Hydrat des Benzoylformaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ . Der Benzoylformaldehyd löst sich in Alkalien mit etwas gelblicher Farbe und geht in Mandelsäure über. Derselbe scheidet selbst in stark verdünnter, wässriger Lösung auf Zusatz von Ammoniak weisse Flocken aus; mit Orthotolylendiamin bildet er das Phenyltoluchinoxalin von Hinsberg<sup>3)</sup>.

Das von V. Meyer und J. Züblin<sup>4)</sup> aus Methylacetessigester dargestellte Isonitrosomethylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , löst sich, wie v. Pechmann<sup>5)</sup> fand, in concentrirter Bisulfitlösung auf. Nach halbtägigem Stehen wurde die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das hierbei gebildete Diacetyl,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , ging mit dem Wasser in gelben Dämpfen über. Das in passender Weise gereinigte Diacetyl wurde in Form eines gelbgrünen, leichten Oels vom Sdp. 87—88° erhalten. Seine Dampfdichte stimmte zur Molekularformel  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Das in Wasser leicht lösliche Diacetyl wird von Alkalien sehr leicht verändert unter Braunfärbung.

In derselben Weise gelangte v. Pechmann von den Homologen des Isonitrosomethylacetons, also von den Homologen des Methylacetessigesters, zu Homologen des Diacetyls.

Nachdem v. Pechmann nun einmal mit den Eigenschaften des von ihm entdeckten Diacetyls vertraut war, fand er sehr bald eine noch bequemere Methode<sup>6)</sup> zur Darstellung der  $\alpha$ -Diketone. V.

<sup>1)</sup> Claisen u. O. Manasse, diese Berichte 20, 655 [1887].

<sup>2)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 20, 2905 [1887].

<sup>3)</sup> Hinsberg, Ann. d. Chem. 237, 370.

<sup>4)</sup> V. Meyer u. J. Züblin, diese Berichte 11, 322 [1878].

<sup>5)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 20, 3162 [1887].

<sup>6)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 20, 3213 [1887].

Meyer<sup>1)</sup> hatte 1883 die wichtige Beobachtung gemacht, dass sich Acetoxim beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Hydroxylamin und Aceton spaltet. Er hatte daraufhin seinen Schüler C. Schramm<sup>2)</sup> veranlasst, das Isonitrosomethylacetone derselben Reaction zu unterwerfen. C. Schramm beobachtete beim Kochen mit concentrirter Salzsäure die Bildung von Hydroxylamin, etwas Essigsäure, etwas Aethylmethylacetoximsäure (Dioxim des Diacetyls) und flüchtige, farblose, nicht eingehender untersuchte Nebenproducte. Er erhielt auch Hydroxylamin beim Kochen des Isonitrosomethylacetons mit verdünnter Schwefelsäure; das gesuchte Diacetyl konnte er aber nicht auffinden. Und doch bildet sich dasselbe hierbei nach v. Pechmann's Versuchen unter Abspaltung von Hydroxylamin.

Ebenso konnte v. Pechmann die übrigen Isonitrosoketone der Fettreihe durch directes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spalten in Hydroxylamin und in  $\alpha$ -Diketone. Das Nitrosoacetone lieferte den Aldehyd der Brenztraubensäure (Methylglyoxal), welcher als gelbes, flüchtiges Oel mit den Wasserdämpfen überging. Die Darstellungsmethode der  $\alpha$ -Diketone der Fettreihe ist nach v. Pechmann eine sehr einfache: Man verseift die homologen Acetessigestere mit Alkali in der Kälte, fügt die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt. Das gebildete Diketon geht mit den Wasserdämpfen über; die Reindarstellung des Isonitrosoketons ist meistens garnicht erforderlich. Die genaue Vorschrift zur Darstellung des Diacetyls und des Acetylpropionyls,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ , gab v. Pechmann später<sup>3)</sup>.

Auf diesem einfachen Wege war es v. Pechmann also gelungen, das lange gesuchte Diacetyl und analoge  $\alpha$ -Diketone der Fettreihe darzustellen. Durch Einwirkung von Natrium auf Butyrylchlorid glaubten Freund<sup>4)</sup> zwar das Dibutyryl und Brühl<sup>5)</sup> später in derselben Weise aus dem Valerylchlorid das Divaleryl erhalten zu haben. Indessen zeigten Klinger und Schmitz<sup>6)</sup>, Anderlini<sup>7)</sup> und G. Ponzio<sup>8)</sup>, dass hier gar keine  $\alpha$ -Diketone, sondern Ester ungesättigter Glykole vorliegen.

1) V. Meyer, diese Berichte 16, 167 [1883].

2) Schramm, diese Berichte 16, 177 [1883].

3) v. Pechmann, diese Berichte 24, 3954 [1891].

4) Freund, Ann. d. Chem. 118, 33 [1861].

5) Brühl, diese Berichte, 12, 315 [1879].

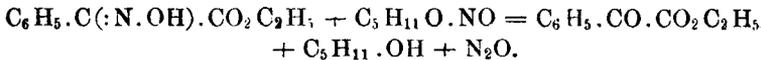
6) Klinger und Schmitz, *ibid.* 24, 1271 [1891].

7) Anderlini, Gaz. chim. 25 [2], 46.

8) Ponzio, Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 364 [1901]. — Vergl. auch die vergeblichen Versuche zur Darstellung des Diacetyls von Gerhardt, Compt. rend. 35, 225, sowie J. Wislicenus und Ponomareff, diese Berichte 4, 525 [1871].

Gleichzeitig mit v. Pechmann sind auch Fittig und Daimler<sup>1)</sup>, auf einem ganz anderen Wege zum Diacetyl gelangt. Sie erwärmten ein Gemisch von einem Mol.-Gew. Oxalester und zwei Mol.-Gew. Chloressigester mit granulirtem Zink und erhielten statt des von ihnen erwarteten Citronensäureesters den sog. Ketipinsäureester (Diketoadipinsäureester, Diacetyldicarbonsäureester oder Oxaldiessigester)  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , welchen auch W. Wislicenus<sup>2)</sup> durch Condensation von zwei Molekülen Essigester mit einem Molekül Oxalester vermittelt Natrium oder Natriumalkoholat dargestellt hat. Die Ketipinsäure spaltete beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure ab und lieferte ein gelbes, leichtflüchtiges Oel von chinonartigem Geruch. Fittig, Daimler und Keller<sup>3)</sup> erkannten dasselbe bei genauerer Untersuchung als identisch mit dem Diacetyl von v. Pechmann.

Ferner hat, unabhängig von v. Pechmann, O. Manasse<sup>4)</sup>, einen anderen Weg zur Darstellung von  $\alpha$ -Diketonen gefunden. Manasse knüpfte an eine Beobachtung von Claisen und Stock an, dass sich der Isonitrosophenyllessigester durch Erwärmen mit Amylnitrit zum grossen Theil überführen lässt in Benzoylameisensäureester nach der Gleichung:



Manasse zeigte nun, dass solche Ketone  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ , in welchen der Wasserstoff der Methylengruppe durch die Oximidogruppe ersetzt ist, durch Amylnitrit ziemlich leicht in die  $\alpha$ -Diketone überführbar sind. Aus dem Isonitrosoäthylphenylketon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , konnte Manasse durch Erwärmen mit Amylnitrit Benzoylacetyl,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , und ebenso aus dem Isonitrosodiäthylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , das Acetylpropionyl v. Pechmann's,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , erhalten.

Beim Studium des Diacetyls fand v. Pechmann<sup>5)</sup> grosse Analogie mit dem Glyoxal und dem Benzil im Verhalten gegen Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin und *o*-Toluyldiamin, durch deren Einwirkung

<sup>1)</sup> Fittig und Daimler, diese Berichte 20, 202 [1887].

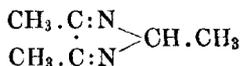
<sup>2)</sup> W. Wislicenus, ibid. 20, 590.

<sup>3)</sup> Fittig, Daimler u. Keller, Ann. d. Chem. 249, 182 [1888].

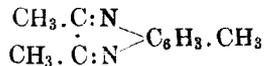
<sup>4)</sup> Manasse, diese Berichte 21, 2178 [1888].

<sup>5)</sup> v. Pechmann, ibid. 21, 1411 [1888].

Trimethylglyoxalin, Diacetyldianil, Monophenyl- und Diphenyl-Hydra-  
zön (Osazon) und Dimethyltoluchinoxalin gebildet werden:

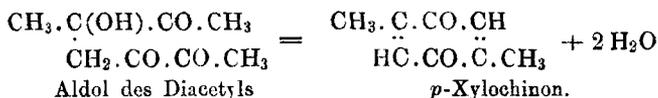


Trimethylglyoxalin



Dimethyltoluchinoxalin.

Während Glyoxal, Benzil und Benzoylformaldehyd durch Alkalien eine Umlagerung in eine Glykolsäure erleiden, verhalten sich Diacetyl und Acetylpropionyl gegen Alkalien ganz anders. Selbst in starker Verdünnung bewirken Natronlauge oder Soda in der Kälte unter Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung die Condensation zweier Moleküle Diacetyl zu einem Aldol<sup>1)</sup>, einem im Vacuum unzersetzt destillirenden Oel, welches Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirt und mit Phenylhydrazin ein substituirtes Pyrazolin liefert. Bei weiterer Einwirkung des Alkalis, namentlich bei kurzem Erwärmen, spaltet das Aldol unter Braunfärbung Wasser ab und geht in *p*-Xylochinon über:



Das Acetylpropionyl bildet, mit verdünnter Natronlauge kurze Zeit erwärmt, das Durochinon von Nef.

Während die aliphatischen  $\alpha$ -Diketone also gegen Alkalien ausserordentlich empfindlich sind, zeigen sie gegen verdünnte Säuren grosse Beständigkeit. Das Diacetyl wird durch Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure in der Kälte in das krystallisirende Pinakon des Di-

acetyls,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , übergeführt. Dasselbe reducirt Fehling'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird sehr leicht, z. B. beim Erwärmen mit verdünnten Lösungen von Eisenchlorid oder Sublimat, wieder zu Diacetyl oxydirt.

Beim Kochen von Diacetyl mit granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure erhielten v. Pechmann und Dahl<sup>2)</sup> den Ketonalkohol oder das »Dimethylketol«,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , das lange gesuchte Benzoin der Fettreihe. Als Ketole bezeichnet v. Pechmann Ketoalkohole, und er unterscheidet  $\alpha$ - oder 1.2- und  $\beta$ - oder 1.3-Ketole etc., welche durch partielle Reduction von  $\alpha$ -,  $\beta$ - etc.-Diketonen entstehen können. Die 1.2-Ketone sind farblose, süsslich riechende, unzersetzt

<sup>1)</sup> v. Pechmann und E. Wedekind, diese Berichte 28, 1845 [1895].

<sup>2)</sup> v. Pechmann und Dahl, diese Berichte 22, 2214 [1889]; 23, 2421 [1890].

destillirende Flüssigkeiten und erscheinen in ihrem chemischen Verhalten, ebenso wie nach Eigenschaften und Zusammensetzung als Analoga des Benzöins. Sie reduciren Fehling'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur und bilden, mit überschüssigem Phenylhydrazin erwärmt, die Osazone der zugehörigen  $\alpha$ -Diketone. Durch weitere Reduction lassen sich die Ketole in secundäre Glykole, manchmal auch in einfache Ketone, durch Oxydation wieder in  $\alpha$ -Diketone überführen. Von  $\alpha$  Ketolen der Fettreihe wurden von v. Pechmann und Dahl genauer untersucht das Dimethylketol und ferner das Methyläthylketol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , aus Acetylpropionyl. Durch weitere Reduction des Methyläthylketols mit Natriumamalgam und Wasser entsteht das *s*-Methyläthyläthylenglykol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , welches v. Pechmann<sup>1)</sup> durch die berechnete Menge Bromwasser im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur zurückeroxydiren konnte zu Acetylpropionyl. Nach dieser Methode liess sich die secundäre Glykolgruppe  $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH})$  auch im Hydrobenzöin (aber nur schwierig) und in der Weinsäure zur Diketogruppe oxydiren.

Von Homologen des Diacetyls haben v. Pechmann und Otte<sup>2)</sup> ausser dem Acetylpropionyl oder  $\alpha, \beta$ -Diketopentan noch beschrieben: das Acetylbutyryl oder  $\alpha, \beta$ -Diketoheptan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , das Acetylisobutyryl,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , das Acetylvaleryl, das Acetylcapronyl und Acetylcrotonyl. Dieselben wurden namentlich durch ihre Verbindungen mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin näher charakterisirt.

Nach demselben Verfahren, wie die  $\alpha$ -Diketone der Fettreihe, konnten v. Pechmann und Hermann Müller<sup>3)</sup> auch gemischte, d. h. fettaromatische  $\alpha$ -Diketone,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ , gewinnen, wobei R ein einwerthiges Alkoholradical bedeutet. Sie gingen aus von alkylsubstituirten Benzoylessigestern,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , welche nach dem V. Meyer'schen Verfahren zunächst mit Alkali kalt verseift, dann, mit Natriumnitrit und darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die *i*-Nitrosoketone,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{R}$ , lieferten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gingen die fettaromatischen  $\alpha$ -Diketone als schwere, gelbe Oele mit den Wasserdämpfen über. Das erste fettaromatische  $\alpha$ -Diketon von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  hat übrigens schon P. Tönnies<sup>4)</sup>, aus dem Additionsproduct von Anethol und salpetriger Säure dargestellt.

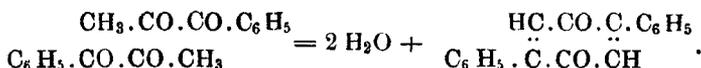
<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte **23**, 2427 [1890].

<sup>2)</sup> v. Pechmann und Otte, *ibid.* **22**, 2115 [1889].

<sup>3)</sup> v. Pechmann und H. Müller, diese Berichte **21**, 2120 [1888]; *ibid.* **22**, 2127 [1889].

<sup>4)</sup> Tönnies, *ibid.* **20**, 2932 [1887].

Die gemischten  $\alpha$ -Diketone verhalten sich gegen Alkalien, Phenylhydrazin, Hydroxylamin etc. sehr ähnlich denen der Fettreihe. Sie erleiden unter gewissen Bedingungen Spaltung in Säuren und Aldehyd, eine Reaction, welche v. Pechmann mit dem analogen Verhalten des Benzils und der  $\alpha$ -Diketone der Fettreihe vergleicht, und welche demnach für alle Diketo-Verbindungen allgemein gültig ist. So lässt sich z. B. das Methylphenyldiketon,  $C_6H_5.CO.CO.CH_3$ , mittels Cyankalium und Alkohol analog dem Benzil nach Jourdan's Vorgang spalten in Benzaldehyd und Essigester. In anderem Sinne verlief aber die Hydrolyse bei längerem Stehen einer Lösung von Aethylphenyldiketon,  $C_6H_5.CO.CO.C_2H_5$ , in feuchtem Aether unter Bildung von Benzoëssäure und Propionaldehyd. Das Methylphenyldiketon oder Acetylbenzoyl geht beim Stehen mit sehr verdünnter Natronlauge durch Condensation je zweier Moleküle in *p*-Diphenylchinon über:



Ferner beschreiben v. Pechmann und H. Müller noch das Hydrazon, Osazon,  $\omega,\alpha$ -Hydrazoxim, Dioxim und das Methylphenyltoluchinoxalin aus dem Acetylbenzoyl, sowie das aus Aethylbenzoylessigester resp. Isonitrosobutyrophenon,  $C_2H_5.C(:N.OH).CO.C_6H_5$ , entstehende Propionylbenzoyl oder Aethylphenyldiketon,  $C_2H_5.CO.CO.C_6H_5$ , und endlich noch das Methylbenzoyldiketon oder Phenyl-diacyetyl,  $CH_3.CO.CO.CH_2.C_6H_5$ , aus dem Isonitrosobenzylacetone.

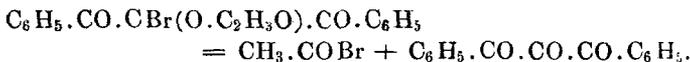
Schliesslich sei noch kurz erwähnt, dass sich unter gewissen Bedingungen geringe Mengen von Diacetylosazon aus dem Phenylhydrazon des Acetaldehyds bilden<sup>1)</sup>.

Ein 1.2.3-Triketon, und zwar das Diphenyltriketon,  $C_6H_5.CO.CO.CO.C_6H_5$ , haben v. Pechmann und R. de Neufville<sup>2)</sup> auf zwei verschiedenen Wegen aus dem Dibenzoylmethan,  $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ , gewonnen. Das Letztere wurde durch Behandlung seiner Lösung in Chloroform mit einem Molekül Amylnitrit in das Isonitrosoderivat,  $C_6H_5.CO.C(:N.OH).CO.C_6H_5$ , verwandelt und nun nach dem Verfahren von Claisen und Manasse durch Erwärmen der essigsauren Lösung mit Natriumnitrit in das Triketon übergeführt. Bessere Ausbeuten wurden aber nach dem folgenden, umständlicheren Verfahren erzielt: Zunächst wurde aus dem Dibenzoyl-

<sup>1)</sup> Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. 247, 223 [1888], und v. Pechmann, diese Berichte 30, 2459 [1897].

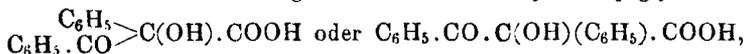
<sup>2)</sup> v. Pechmann und de Neufville, diese Berichte 22, 852 [1889] und 23, 3375 [1890].

methans durch Bromiren in Chloroform das Dibenzoylbrommethan,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ , dargestellt, das Brom durch Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig gegen die Acetoxy-Gruppe ausgetauscht und das entstandene Dibenzoylcarbinolacetat,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_3O) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , nochmals bromirt. Beim Erhitzen spaltet sich das Dibenzoylbromcarbinolacetat in Acetylbromid und Diphenyltriketon,



Eine allgemeine Methode zur Umwandlung der Methylengruppe in die Ketogruppe liess sich auf diese Reactionen leider nicht gründen. Weder beim Acetophenon noch beim Benzoylacetone, Acetylacetone und Acetessigester führten die Versuche zum Ziele. F. Sachs<sup>1)</sup> hat neuerdings ein allgemeineres Darstellungsverfahren für 1.2.3-Triketone entdeckt. Er condensirte Acetylacetone oder Benzoylacetone mit *p*-Nitrosodimethylanilin und spaltete das so erhaltene Condensationsproduct mittels Mineralsäuren in Triketopentan,  $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ , resp. Methylphenyltriketon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ .

Das wasserfreie Diphenyltriketon krystallisirt in goldgelben Nadeln. Es theilt mit andern Keto- und Polyketo-Verbindungen die Eigenschaft, sich mit Wasser zu einem ziemlich beständigen Hydrat,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , zu vereinigen, welches farblos ist. Uebergiesst man das Triketone mit verdünntem Alkali, so geht es in Lösung, färbt sich bei längerem Stehen bräunlich und scheidet Benzoin aus, während aus der alkalischen Lösung Kohlensäure, Benzoesäure und Mandelsäure abgespalten werden können. v. Pechmann interpretirt diese Spaltung folgendermaassen. Aehnlich wie das Benzil durch Alkalien in Diphenylglykolsäure umgewandelt wird, so geht das Triketone in die allerdings nicht isolirte Phenylbenzoylglykolsäure,



über. Die zweite Schreibweise will sagen, dass die Phenylbenzoylglykolsäure als eine Benzoylessigsäure aufgefasst werden kann, in welcher das eine Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Phenyl, das zweite durch Hydroxyl vertreten ist. Als  $\beta$ -Ketosäure erleidet dieselbe nun durch das Alkali zum Theil die Säurespaltung, wodurch Benzoesäure und Mandelsäure entstehen:



und zum andern Theil die Ketonspaltung in Kohlensäure und Benzoin:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot COOH = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 + CO_2$ .

<sup>1)</sup> F. Sachs und H. Barschall, diese Berichte 34, 3047 [1901], und F. Sachs und A. Böhmer, ibid. 35, 3307 [1902].

Das Triketon vereinigt sich mit einem und mit zwei — nicht aber mit drei — Molekülen Anilin; dem Dianil kommt die Formel  $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).C(OH)_2.C(:N.C_6H_5).C_6H_5$  zu. Das Isonitrosodibenzoylmethan bildet mit Hydroxylamin das Diphenyltriisonitrosopropan,  $C_6H_5.C(:N.OH).C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_5$ . Mit überschüssigem Phenylhydrazin bildet das Triketon nicht das Trihydrazon, sondern das Benzolazotriphenylpyrazol von Claisen und C. Beyer<sup>1)</sup>. Vergebens versuchte v. Pechmann, das Diisonitrosoaceton vermittelst Säuren zu spalten in Hydroxylamin und den noch nicht bekannten Mesoxaldehyd,  $CHO.CO.CHO$ .

#### *Osotriazole.*

Den Anstoss zur Entdeckung dieser neuen Klasse von Körpern durch v. Pechmann gab das eingehendere Studium der Verbindungen der  $\alpha$ -Diketone mit Phenylhydrazin und mit Hydroxylamin. E. Fischer hat bekanntlich für die Verbindungen der  $\alpha$ -Diketo-derivate mit zwei Molekülen Phenylhydrazin den Namen Osazone eingeführt. v. Pechmann<sup>2)</sup> schlägt die Bezeichnung Ketoxime vor für die Monoxime und den Namen Ketohydrzone für Monohydrzone von  $\alpha$ -Diketo-Verbindungen oder von  $\alpha$ -Ketoaldehyden. Substanzen, welche gleichzeitig Hydrazone und Oxime sind, bezeichnet v. Pechmann als »Hydrazoxime«. Dieselben lassen sich am leichtesten darstellen durch Einführung von Phenylhydrazin in Ketoxime. In Gemeinschaft mit Wehsarg stellte v. Pechmann die Hydrazoxime des Methylglyoxals und des Diacetyls dar und untersuchte deren Verhalten sowie auch das der Osazone<sup>3)</sup> gegen Säuren etc.

Die Hydrazoxime der  $\alpha$ -Diketone spalten mit Säuren zunächst Hydroxylamin und dann erst Phenylhydrazin ab. Zuerst tritt also ein Ketohydrzon auf, dem in Folge einer secundären Reaction meist auch Osazon beigemengt ist. Aus dem Diisonitrosoacetonhydrazon wurde bei Behandlung mit Alkohol und concentrirter Salzsäure nur ein Molekül Hydroxylamin abgespalten, während die zweite Aldoximgruppe  $CH(:N.OH)$  unter Austritt von Wasser in die Cyangruppe verwandelt wurde; es bildete sich also das  $\alpha$ -Hydrazon des Glyoxylycyanids,  $CHO.C(:N.NH.C_6H_5).CN$ .

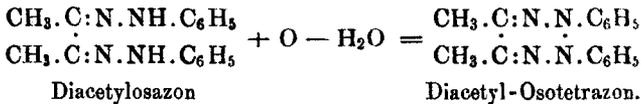
v. Pechmann suchte nach einer charakteristischen Reaction zur Erkennung von Osazonen. Er fand, dass viele Osazone, wenn auch durchaus nicht alle, durch gelinde Oxydationsmittel, wie z. B. durch Eisenchlorid in Alkohol, Kaliumbichromat in verdünnter Essigsäure,

<sup>1)</sup> Claisen und C. Beyer, diese Berichte 21, 1703 [1888].

<sup>2)</sup> v. Pechmann und Wehsarg, diese Berichte 21, 2995 [1888].

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 21, 2751 [1888].

am besten aber durch Amylnitrit<sup>1)</sup> in intensiv bordeauxroth gefärbte Verbindungen übergeführt werden, welche sich mit Aether ausschütteln lassen, und welche demselben eine rothe bis rothbraune Färbung ertheilen. Diese gefärbten Oxydationsproducte enthalten zwei Wasserstoffatome weniger als die Osazone, aus denen sie entstehen. Da Osazone, deren Imidwasserstoffatome durch Alkyle vertreten sind, die Reaction nicht geben, so nimmt v. Pechmann an, dass bei der Oxydation der Osazone diese beiden Wasserstoffatome als Wasser austreten, und die so entstehenden Producte bezeichnet er als »Osotetrazone«<sup>2)</sup>:



Die Osotetrazone sind völlig neutrale Substanzen und unterscheiden sich dadurch von den meisten Osazonen, welche mit Salzsäure salzartige Verbindungen eingehen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Osotetrazone mit blauer Farbe, welche aber sehr wenig beständig ist. Durch Reductionsmittel, am elegantesten durch Phenylhydrazin, gehen sie wieder in Osazone über. v. Pechmann<sup>3)</sup> beschreibt die Osotetrazone des Diacetyls, Methylglyoxals und Glyoxals.

Bekanntlich beobachtete C. Bülow<sup>4)</sup>, dass die Hydrazide organischer Säuren, sowie Hydrazone in concentrirter Schwefelsäure, mit einem Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, salpetrige Säure, Kaliumbichromat etc., versetzt, eine sehr starke, roth bis blauviolette Färbung annehmen. Da nun nach v. Pechmann Osazone sich ähnlich verhalten, so schloss er auf einen ähnlichen Verlauf der Oxydation in beiden Fällen. So bilden sich nach v. Pechmann's<sup>5)</sup> Versuchen in der That aus zwei Molekülen Hydrazon des Benzaldehyds unter Verlust zweier Atome Wasserstoff und unter Verkettung zweier Moleküle Tetrazone mit offener Kette, welche v. Pechmann später<sup>6)</sup> als

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 26, 1045 [1893].

<sup>2)</sup> Später adoptirte v. Pechmann den von Brühl vorgeschlagenen Namen Osotetrazin. In Gemeinschaft mit W. Bauer stellte er aus dem Diacetyl das Dimethylsotetrazin dar (diese Berichte 33, 644 [1900]).

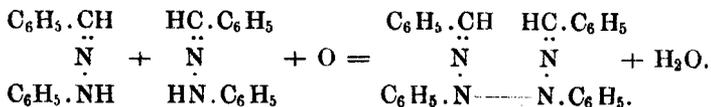
<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 21, 2754 [1888].

<sup>4)</sup> Bülow, Ann. d. Chem. 236, 195 [1886]; vergl. auch O. Widman, diese Berichte 27, 2964 [1894].

<sup>5)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 26, 1045 [1893].

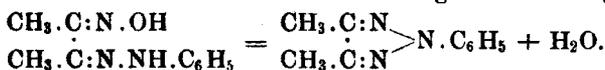
<sup>6)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 27, 2920, Fussnote [1894].

Hydrotetrazone bezeichnet zum Unterschiede von den Tetrazonen, welche E. Fischer durch Oxydation secundärer Osazone erhalten hat:



Das geeignetste Oxydationsmittel ist Amylnitrit. Ebenso wie die Osotetrazone wird das Benzaldehyd-Hydrotetrazon durch Aufkochen mit Phenylhydrazin wieder zu der ursprünglichen Verbindung reducirt. v. Pechmann wies nach, dass das Product, welches Minunni<sup>1)</sup> durch Oxydation von Benzaldehyd-Hydraxon mit Quecksilberoxyd erhalten hat, identisch ist mit dem Benzaldehyd-Hydrotetrazon.

Kocht<sup>2)</sup> man ein Osotetrazon, z. B. Diacetylosotetrazon, mit einer verdünnten Mineralsäure, so wird Anilin abgespalten, und es geht mit den Wasserdämpfen ein brennend riechendes, neutrales Oel über, welches nunmehr drei Atome Stickstoff enthält, und welches v. Pechmann daher als ein »Osotriazol« bezeichnet hat. Gleichzeitig wird viel Harz gebildet. Aus dem Diacetylosotetrazon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$ , entsteht so das Dimethylphenylosotriazol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3$ , aus dem Methylglyoxal-osotetrazon das Methylphenylosotriazol. Geringe Mengen von Osotriazolen entstehen auch bei längerem Kochen der Osazone mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von einem Molekül Anilin. Viel glatter vollzieht sich die Bildung der Osotriazole<sup>3)</sup> — in einer Ausbeute von ca. 20 pCt. der Theorie — durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie z. B. Fünffach-Chlorphosphor auf Hydrazoxime. v. Pechmann drückt diese Reaction durch folgende Gleichung aus:



Er vergleicht diese Synthese der Osotriazole aus Hydrazoximen mit der Entstehung der Pyrazole, z. B. des Dimethylpyrazols aus Acetylaceton und Phenylhydrazin. Diese Bildungsweise der Osotriazole, sowie die grosse Beständigkeit derselben gegen chemische Agentien veranlassten v. Pechmann, in den Osotriazolen einen sehr widerstandsfähigen, ringförmigen Kern  $\text{C}_2\text{N}_3$  anzunehmen, dessen Wasserstoffverbindung er als Osotriazol,  $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{N} \\ \text{HC} \cdot \text{N} \end{array} \text{NH}$ , bezeichnete.

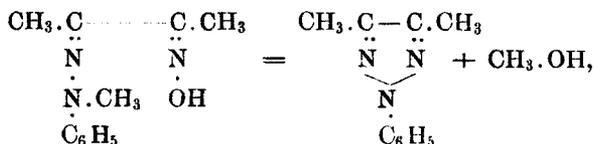
Besser noch als durch Phosphorpentachlorid erfolgt die Wasserabspaltung und der unter Ringschliessung vor sich gehende Uebergang in

<sup>1)</sup> Minunni, Gazz. chim. 22, 217.

<sup>2)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 21, 2751 [1888].

<sup>3)</sup> v. Pechmann, Ann. d. Chem. 262, 265 [1890].

ein Osotriazol durch Kochen der Hydrazoxime mit Essigsäureanhydrid und darauf folgende Destillation, und eine noch reichlichere Ausbeute an Osotriazolen (50 pCt. der Theorie) wird erzielt, wenn man die Monoacetate der Hydrazoxime mit Wasser, sehr verdünnten Alkalien oder kohlensauen Alkalien kocht. Hydrazoxime, welche sich von secundären Hydrazinen mit wenigstens einem aliphatischen Rest ableiten, schliessen sich mit besonderer Leichtigkeit unter Austritt von Alkoholen zu Osotriazolen. So gab das Hydrazoxim:



über 80 pCt. der Theorie von Dimethylphenylosotriazol. Da aber die Darstellung des Methylphenylhydrazins immerhin umständlicher ist, so kommen als Ausgangspunkte für die Gewinnung von Osotriazolen in Betracht die Tetrosazone und die Hydrazoxime. Das Benzilosazon zerfällt zwar nach den gleichzeitigen und unabhängigen Versuchen von V. Meyer und Auwers<sup>1)</sup> bei der trocknen Destillation glatt in Anilin (ein Molekül) und in ein Molekül Triphenylosotriazol, indessen liefert die Destillation anderer Osazone ungenügende Ausbeuten.

Die *N*-phenylirten Osotriazole,  $\begin{array}{c} \text{R} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}} - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{R} \\ \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}} \quad \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}} \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , von welchen von

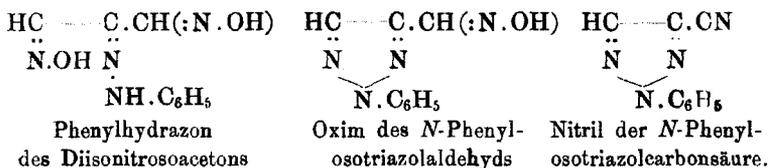
Pechmann<sup>2)</sup> das *N*-Phenyl-, das Methyl-*N*-phenyl-, das Dimethyl-*N*-phenyl- und das Methyl-äthyl-*N*-phenyl-Osotriazol dargestellt hat, sind farblose, über 200° unzersetzt destillirende Oele. Sie besitzen äusserst schwach basische Eigenschaften und tragen im allgemeinen den Charakter aromatischer Substanzen, indem sie, wie diese, nitriert, amidirt und sulfurirt werden können. Durch Oxydation mit Permanganat können die aliphatischen Seitenketten in Carboxyle übergeführt werden; so wurden aus Methyl-*N*-phenyl-osotriazol die *N*-Phenyllosotriazolcarbonsäure, aus Dimethyl- und Methyl-äthyl-*N*-phenyl-osotriazol je eine Mono- und eine Di-Carbonsäure dargestellt. Die Carbonsäuren des Osotriazols zerfallen theils beim Erhitzen für sich (nicht mit Natronkalk), theils bei der trocknen Destillation ihrer Silbersalze in Kohlensäure und in die betreffenden Osotriazole. Der Triazolring

<sup>1)</sup> V. Meyer und Auwers, diese Berichte 21, 2806 [1788].

<sup>2)</sup> v. Pechmann und A. Jonas, Ann. d. Chem. 262, 277; v. Pechmann und O. Baltzer, ibid. 262, 302 [1891].

bleibt bei den meisten Reactionen intact, dagegen wird derselbe gesprengt bei der Destillation der *N* Phenyltriazolcarbonsäure mit Natronkalk und ferner beim Kochen dieser Säure mit Natriumamalgam und Wasser.

Die Darstellung sauerstoffhaltiger Derivate des Osotriazols gelang auch auf directem Wege. v. Pechmann und Jonas gingen dabei aus von dem Phenylhydrazon des Diisonitrosoacetons (S. 4460). Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird dasselbe in das Nitril der *N*-Phenylosotriazolcarbonsäure übergeführt, welches sich leicht zu dem Amid und zur Säure verseifen lässt, und aus welchem auch das zugehörige Thioamid, das Triazylamin und der Triazylalkohol gewonnen werden konnten. Oder aber man stellt durch Behandlung des Phenylhydrazons des Diisonitrosoacetons mit kaltem Essigsäureanhydrid zunächst das Monoacetat<sup>1)</sup> dar und kocht dieses anhaltend mit sehr verdünnter Sodalösung. Dabei tritt Osotriazolbildung ein, und neben dem Nitril, dem Amid und der Carbonsäure entsteht das Oxim des Osotriazolaldehyds, welches Letzterer daraus durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und weiter durch concentrirte Alkalien in Osotriazolalkohol und Osotriazolcarbonsäure verwandelt wurde:



Aus der *N*-Phenylosotriazolcarbonsäure konnten v. Pechmann und O. Baltzer<sup>2)</sup> das freie Osotriazol gewinnen, indem sie in das Phenyl zunächst eine Nitrogruppe einführten, diese durch Zinnchlorür und Salzsäure zur Amidogruppe reducirten und das Amidophenylosotriazol mit Permanganat oxydirten. So erhielten sie die Osotriazolcarbonsäure:  $\text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche, über ihren Schmelzpunkt erhitzt,



Kohlensäure abspaltete und das Osotriazol lieferte. Das Osotriazol, ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Oel, vom Sdp. 204°, besitzt gleichzeitig sehr schwach basische und schwach saure Eigenschaften. Da dasselbe eine krystallisirende Benzoylverbindung bildet, und da sich ferner Natrium in der absolut-ätherischen Lösung unter Wasserstoffentwicklung löst, so muss das Osotriazol eine Imidogruppe enthalten.

<sup>1)</sup> v. Pechmann und Wehsarg, diese Berichte 21, 2992 [1888].

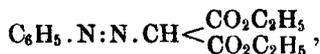
<sup>2)</sup> v. Pechmann und O. Baltzer, Ann. d. Chem. 262, 314.

*Formazylverbindungen.*

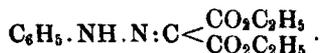
Zwei verschiedene Wege führten v. Pechmann und E. Bamberger im Jahre 1891 gleichzeitig und unabhängig von einander zur Entdeckung dieser interessanten Körperklasse. v. Pechmann stieß auf die Formazylverbindungen, als er die Einwirkung des Diazobenzols auf die Acetondicarbonsäure studirte. Bamberger entdeckte die Formazylderivate, als er das Aceton und  $\beta$ -Ketosäuren mit alkalischer Diazobenzollösung behandelte.

Des besseren Verständnisses halber sei hier kurz an einige ältere Versuche über die Reaction zwischen Diazobenzol einerseits und Malonsäureester, sowie Acetessigsäure und deren Ester andererseits erinnert.

Richard Meyer<sup>1)</sup> hatte 1887 die wichtige Beobachtung gemacht, dass aus Diazobenzolchlorid, Malonsäureester und Natriumacetat statt des Esters der erwarteten Benzolazomalonsäure,



das Phenylhydrazon des Mesoxalsäureesters entsteht:



Japp und Klingemann<sup>2)</sup> wiesen dann nach, dass das sogenannte Benzolazoacetone, welches sich durch Verseifung des von Victor Meyer erhaltenen Products der Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf eine alkalische Lösung von Acetessigester bildet, nicht die früher angenommene Constitutionsformel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  besitzt, sondern dass dasselbe, wie V. Meyer später richtig vermuthet hatte, das Phenylhydrazon des Methylglyoxals (Brenztraubensäurealdehyds):  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  ist. Durch Behandlung von Natriummethylacetessigester mit Diazobenzolchlorid gewannen ferner Japp und Klingemann unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppe in Form von Essigsäure (also unter Säurespaltung) den Ester einer Säure, welche sich als identisch erwies mit dem Phenylhydrazon<sup>3)</sup> der Brenztraubensäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$



Ebenso, wie die freie Acetessigsäure bei Einwirkung von Diazobenzolchlorid und Natriumacetat unter Entwicklung von Kohlensäure

<sup>1)</sup> R. Meyer, Sitzungsber. der Münchener chem. Gesellschaft vom 1. Juli 1887. Chemikerzeitung 1887, 836. Diese Berichte 21, 118 [1888]: 24, 1241 [1891].

<sup>2)</sup> Japp und Klingemann, diese Berichte 20, 3398 [1887]. Ann. d. Chem. 247, 190 [1888].

<sup>3)</sup> E. Fischer und Jourdan, diese Berichte 16, 2241 [1883].

in das Methylglyoxalphenylhydrazon übergeht<sup>1)</sup>, so giebt die Acetondicarbon- säure, wie v. Pechmann und Jenisch<sup>2)</sup> festgestellt haben, unter denselben Bedingungen das symmetrische Dihydrazon des Mesoxalaldehyds:  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Die zuerst ge- äusserte Ansicht, dass hierbei das tautomere Disbenzolazoacetone,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ , entsteht, hat v. Pechmann nach- her verworfen, weil die betreffende Verbindung in Alkalien löslich ist, und weil sich dieselbe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink acetyliren<sup>3)</sup> lässt. In der That liefert die hierbei gebildete Diacetylverbindung bei der Spaltung Acetanilid, sodass die für sie aufgestellte Formel wohlbegründet erscheint. Mit Phenylhydrazin erwärmt, geht das symmetrische Dihydrazon des Mesoxalaldehyds in das Trihydrazon über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird aus letzterer Verbindung ein Molekül Phenylhydrazin eliminiert, und unter gleichzeitiger Ringbildung und Umlagerung einer Phenyl- hydrazon- in die Benzolazo- Gruppe entsteht ein Pyrazolderivat  $C_{15}H_{21}N_4$ .

Demnach können alle Verbindungen, welche durch Umsetzung von  $\beta$ -Ketosauren und Diazobenzol entstehen, als Hydrazone betrachtet werden, und als solche fasst v. Pechmann<sup>4)</sup> auch die Verbindungen auf, welche C. Beyer und Claisen<sup>5)</sup> aus den Natriumsalzen der 1.3-Diketone und Diazobenzolchlorid erhielten.

Gelegentlich einer Wiederholung der Versuche von R. Meyer über die Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäureester hatte v. Pechmann die Bedingungen, welche jener Forscher für die Ge- winnung des Mesoxalsäureester-phenylhydrazons angegeben hat, abge- ändert und war so zu verschiedenen anderen Verbindungen gelangt. Die Entwirrung der hierbei verlaufenden, complexen Reactionen ge- lang v. Pechmann erst, als er an dem sauren Mesoxalsäureester, welchen er durch Oxydation des Acetondicarbon- säure- und des Isox- azoldicarbon- säure- Esters mittels Salpetersäure gewonnen hatte, und welcher ihm daher gerade zur Verfügung stand, die Umsetzung<sup>6)</sup> des Phenylhydrazons mit Diazobenzol studirte.

1) Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. 247, 217 [1888].

2) v. Pechmann und Jenisch, diese Berichte 24, 3255 [1891]; v. Pech- mann, ibid. 25, 3190 [1892].

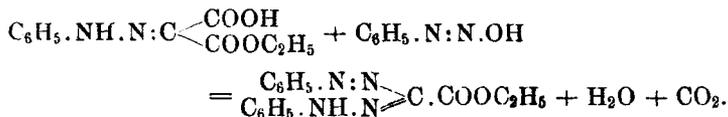
3) v. Pechmann und L. Vanino, ibid. 27, 219 [1894].

4) v. Pechmann, diese Berichte 25, 3190 [1892]; vergl. die abweichende Ansicht über den »Benzolazoacetessigester« von C. Bülow, ibid. 32, 197 [1899].

5) Beyer und Claisen, diese Berichte 21, 1697 [1888].

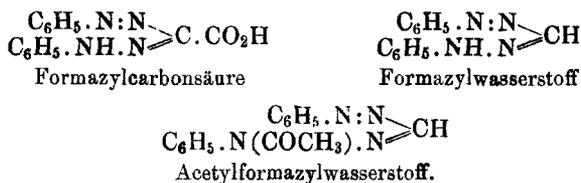
6) v. Pechmann, diese Berichte 25, 3175 [1892].

»Lässt man auf das Natriumsalz des Mesoxalestersäurehydrazons eine äquimolekulare Menge Diazobenzolchlorid einwirken, so tritt unter gleichzeitiger Abspaltung des Carboxyls die Benzolazogruppe an deren Stelle nach der Gleichung:



Der Vorgang erinnert u. a. an die von Limpricht<sup>1)</sup> und von v. Kostanecki und Zibell<sup>2)</sup> beobachtete Bildung von Oxyazobenzol aus *p*-Oxybenzoesäure und Diazobenzol, wobei ebenfalls das Carboxyl durch die Benzolazogruppe verdrängt wird.«

Das im obigen Fall gebildete Product ist ein Azohydrazon, d. h. eine Verbindung, welche gleichzeitig Azokörper und Hydrazon ist; sie ist das Hydrazon des Benzolazoglyoxylsäureesters. v. Pechmann und Bamberger, welcher die Verbindung gleichzeitig auf anderem Wege entdeckte, schlagen für die allen Azohydrazonen gemeinsame Gruppe:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \begin{cases} \text{C} \\ \text{NH} \cdot \text{N} \end{cases}$  den Namen »Formazyl« vor. Obige Verbindung wäre demnach als Formazylcarbonsäureester zu bezeichnen. Die durch Verseifen mit alkoholischem Natron entstehende Formazylcarbonsäure spaltet beim Schmelzen leicht Kohlensäure ab und liefert den Formazylwasserstoff:



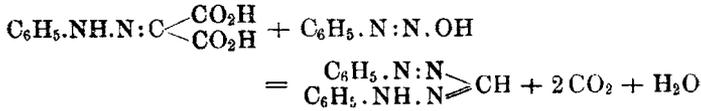
Der Acetylformazylwasserstoff entsteht beim Erwärmen von Formazylcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid unter Kohlensäureabspaltung, sowie auch durch vorsichtiges Erhitzen vom Formazylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink.

Den Formazylcarbonsäureester hatte v. Pechmann auch gewonnen durch Umsetzen von Natriummalonsäureester mit trockenem Diazobenzolchlorid in alkoholischer Lösung. Der Formazylwasserstoff bildet sich auch aus freier Malonsäure und Diazobenzol. Die Entstehung desselben erklärt v. Pechmann einfach so, dass das zunächst

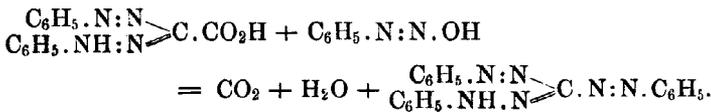
<sup>1)</sup> Limpricht, *Ann. d. Chem.* 263, 336.

<sup>2)</sup> v. Kostanecki und Zibell, diese Berichte 24, 1696 [1891].

gebildete Mesoxalsäurehydrazon sich sofort mit einem zweiten Molekül Diazobenzol unter Kohlensäureentwicklung nach der Gleichung:



umsetzt. Lässt man auf den Formazylcarbonsäureester oder besser auf die Lösung der freien Säure in der nöthigen Menge Alkali Diazobenzolchlorid unter Kühlung einwirken, so wird wiederum das Carboxyl durch die Benzolazogruppe verdrängt, und man erhält ein dunkelrothes, krystallisirtes Product, das »Formazylazobenzol«,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_6$ :



Das Formazylazobenzol kann als das Hydrazon des Disbenzolzofomaldehyds aufgefasst werden. »Die nämliche Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Formazylwasserstoff, indem der Methinwasserstoff durch die Benzolazogruppe verdrängt wird; ferner erhält man sie auch aus Mesoxalsäurehydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , wenn beide Carboxyle gleichzeitig durch zwei Azogruppen verdrängt werden, und endlich aus Glyoxysäurehydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , wo dann sowohl der Wasserstoff, als das Carboxyl je einer Azogruppe Platz machen. So erscheint das Formazylazobenzol als das Endproduct der Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure und deren hier aufgeführte Derivate, wodurch auch das regelmässige Auftreten desselben als Nebenproduct bei der Darstellung dieser Verbindungen erklärt wird.«

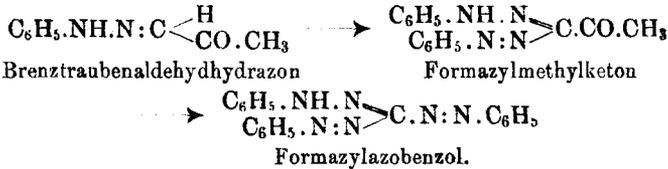
Das Formazylazobenzol ist schon im Jahre 1891 aufgefunden worden. v. Pechmann und Jenisch<sup>1)</sup> hatten dasselbe erhalten durch Behandlung von Acetondicarbonsäure resp. dem symmetrischen Dihydrazon des Mesoxalaldehyds mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid in überschüssigem Alkali. Gleichzeitig hatte Bamberger<sup>2)</sup> dieselbe Verbindung gewonnen, als er das von ihm entdeckte Brenztraubenaldehydhydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$ , derselben Behandlung unterwarf.

Die beiden letzteren Bildungsweisen des Formazylazobenzols erklärt v. Pechmann durch die Annahme, dass das Diazobenzol nicht

1) v. Pechmann und Jenisch, diese Berichte 24, 3259 [1891].

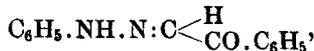
2) Bamberger, diese Berichte 24, 3264 [1891].

nur Wasserstoffe und Carboxyle, welche mit der Gruppe:  $C_6H_5.NH.N:C<$  verbunden sind, zu verdrängen vermag, sondern auch Säureradiale, welche diese Stelle einnehmen. Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Brenztraubenaldehydhydrazon tritt zunächst eine Benzolazogruppe an Stelle des Wasserstoffs unter Bildung des von Bamberger isolirten Formazylmethylketons, aus welchem derselbe sodann durch den Eintritt einer zweiten Benzolazogruppe unter Abspaltung von Essigsäure das Formazylazobenzol erhalten konnte:



Aus seinen eigenen Versuchen, sowie aus den Beobachtungen Bamberger's folgert v. Pechmann: »Die Fähigkeit des Diazobenzols, in Hydrazonen, in welchen die Gruppe  $C_6H_5.NH.N:C<$  mit Wasserstoff oder Carboxyl in Verbindung steht, die Letzteren zu verdrängen, scheint auf einer allgemeinen Reaction zu beruhen, welche in essigsaurer oder in alkalischer Lösung stattfindet. So liefern z. B. Benzaldehydhydrazon  $C_6H_5.NH.N:C \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_6H_5 \end{array}$  und Phenylglyoxylsäurehydrazon,  $C_6H_5.NH.N:C \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}_6H_5 \end{array}$ , Letzteres unter Kohlensäureabspaltung, die nämliche Verbindung, das in rothen Blättchen krystallisirende Formazylbenzol,  $\begin{array}{l} C_6H_5.N:N \\ C_6H_5.NH.N \end{array} > C.C_6H_5$ .

So bildet ferner Phenylglyoxalhydrazon,



mit einem Molekül Diazobenzolchlorid Formazylphenylketon,



während das sonst so ähnliche Hydrazon des Diacetyls,



natürlich nicht in diesem Sinne reagiren kann, weil darin das reactionsfähige Wasserstoffatom durch die Methylgruppe vertreten ist.«

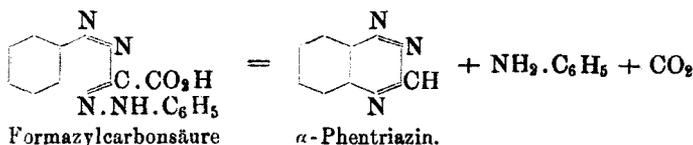
v. Pechmann leitet aus alledem die folgende allgemeine Gesetzmässigkeit ab: »Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone von der allgemeinen Formel:  $C_6H_5.NH.N:C \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{Y} \end{array}$  werden X und Y durch die Gruppe  $C_6H_5.N:N$  ersetzt unter der Voraussetzung, dass X oder Y Wasserstoff, Carbonyl, Carboxäthyl oder ein Säureradical bedeuten.«

Im grossen Ganzen stimmen die Resultate der gleichzeitigen und unabhängigen Untersuchungen von v. Pechmann und Bamberger<sup>1)</sup> überein. Die Formazyilverbindungen sind meist dunkelrothe, krystallisirte Körper mit sehr schwach sauren und sehr schwach basischen Eigenschaften. Sie lassen sich durch Essigsäureanhydrid meist nur bei Gegenwart von Chlorzink acetyliren. v. Pechmann<sup>2)</sup> machte darauf aufmerksam, dass A. Pinner<sup>3)</sup> schon 1884 die erste Formazyilverbindung, nämlich Formazylobenzol, aus salzsaurem Benzimidooäther und Phenylhydrazin dargestellt und als Benzenyldiphenylazidin beschrieben hat. Den Formazylocarbonsäureester hatten auch unabhängig von v. Pechmann und Bamberger W. Wislicenus und A. Jensen<sup>4)</sup> entdeckt, als sie auf Oxalessigester zwei Moleküle Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung einwirken liessen, wobei Oxalsäure abgespalten wird. Ferner hatte auch Claisen das Formazylmethylketon, welches Bamberger damals noch für das symmetrische Dihydraxon des Mesoxalaldehyds ansah, erhalten, als er auf das sogenannte Benzolazoacetylaceton und auf den Benzolazoacetessigaldehyd ein Molekül Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Alkali einwirken liess. Da hierbei im ersten Falle Essigsäure, im zweiten Falle Ameisensäure abgespalten wird, an deren Stelle der Benzolazo- oder Phenylhydrazo-Rest tritt, so vermuthete Claisen<sup>5)</sup> schon damals, dass dem hierbei entstehenden Producte die später als richtig erwiesene<sup>6)</sup> Constitution eines Formazylmethylketons zukomme.

Ehe ich in der Besprechung von v. Pechmann's Arbeiten über die Formazyilverbindungen fortfahre, möchte ich ganz kurz noch einige wichtige Resultate der Studien Bamberger's und seiner Mitarbeiter auf diesem Gebiet erwähnen.

Durch Erhitzen von Formazylocarbonsäureester mit concentrirten Mineralsäuren erhielten Bamberger und Wheelwright<sup>7)</sup> Anilin,

Phenazin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix} C_6H_4$ , und das  $\alpha$ -Phentriazin Bischler's:



1) Bamberger, diese Berichte 25, 3547 [1892].

2) v. Pechmann, diese Berichte 27, 1679, Fussnote [1894].

3) A. Pinner, ibid. 17, 182 [1884].

4) W. Wislicenus und Jensen, ibid. 25, 3448 [1892].

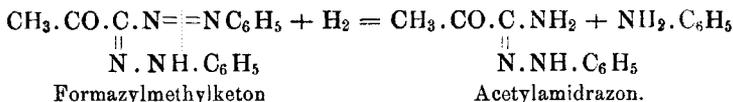
5) Claisen, diese Berichte 25, 746 [1892].

6) Bamberger und Lorenzen, ibid. 25, 3539 [1892].

7) Bamberger und Wheelwright, diese Berichte 25, 3205 [1892].

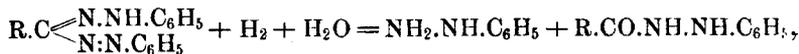
Unter denselben Bedingungen geht das aus Benzoylacetone oder aus Benzoylessigsäure und alkalischer Diazobenzolchloridlösung dargestellte Formazylphenylketon<sup>1)</sup> unter Abspaltung von Anilin in  $\alpha$ -Phentriazylphenylketon über.

Bei Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Formazylverbindungen erfolgt normale Azospaltung unter Bildung von Anilin und einem Amidrazon<sup>2)</sup>, wie Bamberger solche Substanzen nennt, welche die Gruppierung  $\text{NH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  enthalten. So entsteht aus Formazylmethylketon Acetylamidrazon, welches mit Essigsäureanhydrid sehr leicht ein Derivat des Bladin'schen Triazols, mit Phenylhydrazin ein Osazon und aus diesem durch Abspalten von Anilin ein Osotriazol erzeugt.



Durch Reduction von Formazylphenylketon mit alkoholischem Schwefelammonium erhielten Bamberger und Witter das dem Acetylamidrazon entsprechende Benzoylamidrazon.

In ganz anderem Sinne werden die Formazylverbindungen nach den Versuchen von v. Pechmann und P. Runge<sup>3)</sup> zerlegt bei der Behandlung mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure. Hierbei werden zwei Wasserstoffatome addirt, und es tritt die normale »Hydrazonspaltung« ein:



unter Bildung von Phenylhydrazin und einem symmetrischen Säurehydrazid. Formazylwasserstoff z. B. liefert neben Phenylhydrazin *symm.* Formylphenylhydrazin.

Umgekehrt konnte v. Pechmann<sup>4)</sup> den Formazylwasserstoff auch erhalten durch Erhitzen von Formylphenylhydrazin und Phenylhydrazin (resp. von Ameisensäureester mit Phenylhydrazin, wobei als Hauptproduct Formylphenylhydrazin erhalten wurde). Der zunächst gebildete Hydrazokörper:



geht durch Oxydation unter Wasserstoffverlust über in das Azohydrazon, hier also in den Formazylwasserstoff. Als analog betrachtet v. Pech-

1) Bamberger und H. Witter, diese Berichte 26, 2786 [1893].

2) Bamberger und P. de Gruyter, *ibid.* 26, 2783 [1893].

3) v. Pechmann und P. Runge, *ibid.* 27, 1683, 1693 [1894].

4) v. Pechmann, *ibid.* 25, 3179 [1892].

mann auch die von Bamberger<sup>1)</sup> beschriebene Bildung von Formazylbenzol aus Benzenylamidoxim,  $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N.OH} \end{smallmatrix}$  und Phenylhydrazin.

Als Gegenstück zu der vorstehenden Reaction betrachtet v. Pechmann<sup>2)</sup> eine weitere Bildungsweise der Formazyl-Verbindungen, welche auf der Einwirkung gewisser Phenylhydrazone auf Phenylhydrazin beruht. Durch Behandlung des Phenylhydrazons des Benzoylchlorids (Chloromethylbenzenphenylhydrazons),  $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{N.NH.C}_6H_5 \end{smallmatrix}$ , mit Phenylhydrazin erhielt v. Pechmann neben salzsaurem Phenylhydrazin Formazylbenzol, welches offenbar durch Verlust zweier Wasserstoffatome aus dem intermediär gebildeten Körper,  $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NH.NH.C}_6H_5 \\ \text{N.NH.C}_6H_5 \end{smallmatrix}$ , entstanden sein muss. Beiläufig bemerkt, hat v. Pechmann mit L. Seeberger<sup>3)</sup> die Nebenproducte näher untersucht, welche bei der Darstellung des Chloromethylbenzenphenylhydrazons aus *symm.* Benzoylhydrazin und Phosphorpentachlorid entstehen. Es sind grösstentheils benzoylirte Hydrazide der Phosphorsäure.

Die wichtigste Bildungsweise der Formazylverbindungen, nach welcher die grösste Zahl derselben sowohl von v. Pechmann wie von Bamberger dargestellt worden ist, bleibt aber die früher schon hervorgehobene Einwirkung von Diazobenzol — meist in alkalischer Lösung — auf primäre Phenylhydrazone. Auffallender Weise sind secundäre Hydrazone, in welchen an Stelle des Imidwasserstoffes ein Alkyl oder ein Acyl steht, zur Bildung von Formazylkörpern nicht befähigt; sie bleiben bei Einwirkung von Diazobenzol unverändert<sup>4)</sup>. Acylirte Hydrazone zeigen insofern ein abweichendes Verhalten, als sie in Gegenwart von viel überschüssigem Alkali verseift und dann durch Diazobenzol in ein gewöhnliches Formazylderivat übergeführt werden.

Da die Formazylverbindungen Phenylhydrazone (Azohydrazone) sind, so versuchte v. Pechmann, die in ihnen enthaltene Phenylhydrazongruppe zu Hydrotetrazon (vergl. S. 4471) zu oxydiren. Indessen verlief die Oxydation der Formazylverbindungen in ganz anderer und unerwarteter Art. v. Pechmann und P. Runge<sup>5)</sup> erhielten hierbei farblose, quaternäre Ammoniumbasen, deren Bildung und Constitution v. Pechmann folgendermaassen interpretirt und formulirt

1) Bamberger, diese Berichte 27, 160 [1894].

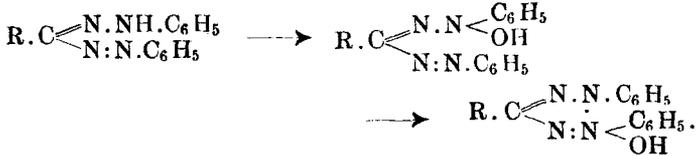
2) v. Pechmann, ibid. 27, 320 [1894].

3) v. Pechmann und Seeberger, ibid. 27, 2122 [1894].

4) v. Pechmann, ibid. 27, 1679 [1894].

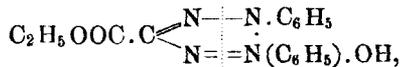
5) v. Pechmann und P. Runge, ibid. 27, 203, 2920 [1894].

Zunächst wird der Imidwasserstoff zu Hydroxyl oxydirt, und dann lagert sich das hypothetische Zwischenproduct um, indem das Hydroxyl an das, wie man am Modell sieht, räumlich benachbarte und endständige Stickstoffatom der Azogruppe wandert, was die Bildung eines Fünfrings und gleichzeitig eines fünfwerthigen Stickstoffatoms zur Folge hat:



R bedeutet H, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N. Die Oxydationsproducte der Formazylverbindungen betrachtet demnach v. Pechmann als Abkömmlinge des Bladin'schen Tetrazols,  $\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NH} \\ \diagdown \text{N:N} \end{array}$ , und er bezeichnet sie daher als »Tetrazoliumhydroxyde«. In Abwesenheit von Säuren entstehen die freien Basen, in Gegenwart von Säuren deren Salze. Als zweckmässig erwies sich die Anwendung von gelbem Quecksilberoxyd mit Alkohol als Lösungsmittel, am häufigsten wurde mit den berechneten Mengen von Amylnitrit und Salzsäure, ebenfalls in alkoholischer Lösung, oxydirt. Tetrazoliumverbindungen wurden dargestellt aus Formazylwasserstoff, Formazylcarbonsäure und dem Ester dieser Säure, aus Formazylbenzol und Formazylazobenzol.

Für die angenommene Constitution und das Vorhandensein eines Ringes in diesen Substanzen spricht das ganze Verhalten derselben: der Charakter quaternärer Basen, ihre Beständigkeit gegen Säuren etc. Während die Formazylderivate durch Erhitzen mit concentrirten Mineralsäuren nach Bamberger's Versuchen (vergl. S. 4479) mit grösster Leichtigkeit gespalten werden in Anilin und  $\alpha$ -Phentriazinderivate, findet selbst beim Kochen der Tetrazoliumverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure keine wesentliche Veränderung, sondern höchstens partielle Sulfurirung statt. In Wasser sind die Tetrazoliumbasen, welche aus ihren Chloriden mittels Silberoxyd abgeschieden werden und stark basische Eigenschaften besitzen, äusserst leicht löslich, in Aether dagegen ganz unlöslich. Bei der trocknen Destillation des Diphenyltetrazoliumhydroxycarbonsäureesters,



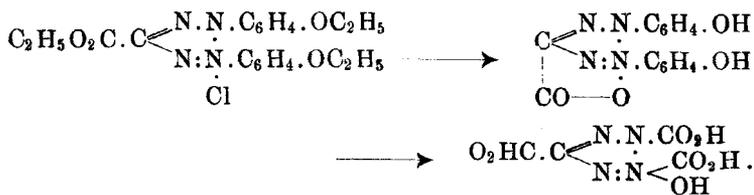
entstanden reichliche Mengen von Azobenzol, während bei der Destillation des Formazylcarbonsäureäthers, durch dessen Oxydation

der erst genannte Körper entsteht, nur Spuren von Azobenzol gebildet werden. Ausserordentlich leicht werden die Tetrazoliumverbindungen durch alkalische Reductionsmittel, am elegantesten durch Schwefelammonium, in die entsprechenden Formazylderivate zurückverwandelt. Die Diphenyltetrazoliumhydroxycarbonsäure bildet unter Wasserabspaltung ein inneres Salz oder Betaïn,

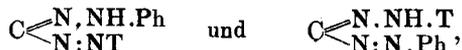


Die Tetrazoliumbasen sind Herzgifte.

Schliesslich gelang es v. Pechmann und Edgar Wedekind<sup>1)</sup>, einen directen Beweis für die angenommene Constitution der Tetrazoliumkörper zu erbringen, nämlich durch den Abbau zu dem Bladinschen Tetrazol. Durch Einwirkung von *p*-Diazophenetol auf Acetessigester in alkalischer Lösung wurde der Di-*p*-phenetylformazylocarbonsäureester dargestellt, aus Letzterem durch Oxydation Di-*p*-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäure gewonnen und aus dieser durch Erhitzen mit Halogenwasserstoff das Di-*p*-oxydiphenyltetrazoliumbetaïn. Durch Oxydation mit Permanganat in salpetersaurer Lösung konnten die aromatischen Reste abgetrennt werden, und unter Abspaltung von drei Molekülen Kohlensäure und einem Molekül Wasser wurde dann aus der nicht fassbaren, intermediär entstehenden Tricarbonsäure das Tetrazol in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten:



Bei dem Studium gemischter Formazyilverbindungen, d. h. solcher, in welchen die Stickstoffpaare mit ungleichen Radicalen verbunden sind, stiess v. Pechmann<sup>2)</sup> auf Tautomerieerscheinungen, welche an das ähnliche Verhalten der gemischten Diazoamidokörper erinnern. Die gemischten Formazygruppen:

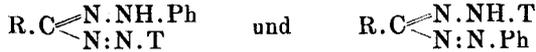


in welchen unter Ph Phenyl, unter T *p*-Tolyl verstanden wird, bezeichnet v. Pechmann, dem Vorschlage Bamberger's folgend, als

<sup>1)</sup> v. Pechmann und E. Wedekind, diese Berichte 28, 1688 [1895].

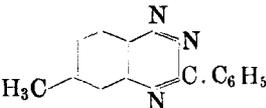
<sup>2)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 27, 1679 [1894].

*h*-Phenyl-*a*-Tolyl- resp. als *h*-Tolyl-*a*-Phenyl-Formazyl. Die Buchstaben *h* und *a* geben an, welche Gruppe dem Hydrazon-, und welche dem Azo-Rest angehört. Nach v. Pechmann's Versuchen sind die correspondirenden Isomeriepaare:

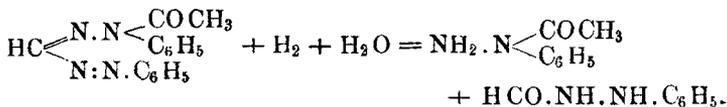


einander zum Verwechseln ähnlich (rothe, bronceglänzende Nadeln oder Blättchen); sie zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und merkwürdiger Weise fast identische Schmelzpunkte.

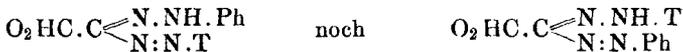
Die Spaltung gemischter Formazykörper nach Bamberger's Methode (s. S. 4479) durch concentrirte Mineralsäuren ergab bei den beiden Phenyltolylformazybenzolen dieselben Spaltungsproducte,

nämlich Methylphenphenyltriazin,  und Anilin.

Durch Erhitzen von Formazy carbonsäure mit Essigsäureanhydrid hatte v. Pechmann (s. S. 4476) unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung Acetylformazywasserstoff erhalten, welchen v. Pechmann und P. Runge<sup>1)</sup> mittels Zinkstaub und Schwefelsäure glatt spalten konnten in *s*-Formylphenylhydrazin und in das bis dahin unbekannte *asymm.*-Acetylphenylhydrazin:



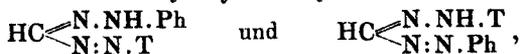
Derselben Behandlung unterworfen, liefert weder



*h*-Phenyl-*a*-tolylformazy carbonsäure *h*-Tolyl-*a*-phenylformazy carbonsäure ein homogenes Product, sondern beide geben ein Gemenge derselben zwei isomeren Acetylverbindungen, eines prismatischen, bei 157.5° schmelzenden und eines nadelförmigen, bei 160° schmelzenden, acetylirten Phenyltolylformazywasserstoffs. Die prismatische Acetylverbindung zerfiel bei der Redaction mit Zinkstaub und Schwefelsäure nur in *asymm.*-Acetylphenylhydrazin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \leftarrow \text{COCH}_3 \\ \text{Ph} \end{array}$  und *symm.*-Formyltolylhydrazin,  $\text{HCO.NH.NH.T}$ , während das nadelförmige Isomere lediglich *asymm.*-Acetyltolylhydrazin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \leftarrow \text{COCH}_3 \\ \text{T} \end{array}$  und *symm.*-Formylphenylhydrazin,  $\text{HCO.NH.NH.Ph}$ , lieferte. Durch Verseifung der

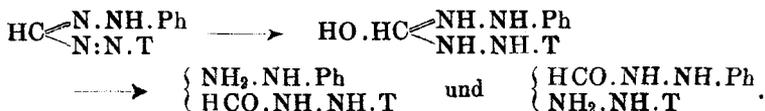
<sup>1)</sup> v. Pechmann und P. Runge, *ibid.* 27, 1693 [1894].

beiden acetylrten Formazyilverbindungen erhält man zwei einander vollkommen ähnliche Phenyltolylformazyilwasserstoffe:

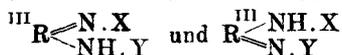


von denen ein jeder, mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink acetylrte, wiederum ein Gemenge der prismatischen und der nadelförmigen Acetylverbindungen liefert. Dieses merkwürdige Verhalten gemischter Formazyilverbindungen stellt v. Pechmann in Parallele mit demjenigen gemischter Diazoamidokörper. »Diese zeigen bekanntlich die Eigenthümlichkeit, dass Verbindungen, welche nach ihren Bildungsweisen verschieden sein sollten, identisch erscheinen, und dass scheinbar homogene Körper Spaltungsproducte liefern, als ob sie ein Gemenge zweier Isomeren wären.«

Es sei noch bemerkt, dass nach Versuchen von v. Pechmann und Runge<sup>1)</sup> durch Behandlung des *h*-Phenyl-*a*-tolylformazyilbenzols mit Zinkstaub und Schwefelsäure zwei verschiedene Hydrazide (*symm.*-Benzoylphenylhydrazin und *symm.*-Benzoyl-*p*-tolylhydrazin) und wahrscheinlich auch zwei Hydrazine entstehen. Dies erklären v. Pechmann und Runge dadurch, dass der hydrolytischen Spaltung des Phenyltolylformazyilwasserstoffs in Hydrazin und Hydrazid die Anlagerung von Wasser vorausgeht in ähnlicher Weise, wie v. Pechmann dies für die gemischten Amidine<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, und dass dann die Spaltung in zweierlei Weise stattfinden kann:



Diese merkwürdigen Isomerieverhältnisse veranlassten v. Pechmann<sup>3)</sup> zu eingehenden Studien über gemischte Amidine, welche in ihrer Structur ja eine gewisse Aehnlichkeit mit den Formazyilverbindungen besitzen. In der That fand v. Pechmann bei den gemischten Amidinen ganz analoge Isomerien, wie bei den gemischten Formazyil- und Diazoamido-Verbindungen. Er fasst die in diesen drei Gruppen bekannt gewordenen Erfahrungen folgendermaassen zusammen<sup>4)</sup>: »Verbindungspare vom allgemeinen Typus



<sup>1)</sup> v. Pechmann und Runge, diese Berichte 27, 1696 [1894].

<sup>2)</sup> Vergl. auch Wallach, Ann. d. Chem. 184, 126; Bernthsen, ibid. 184, 368 und 192, 4.

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 27, 1699 [1894]; 28, 869 u. 2362 [1895]; 30, 1779 [1897].

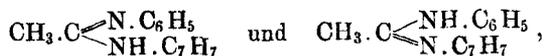
<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 876 [1895].

besitzen übereinstimmende physikalische und chemische Eigenschaften und können daher durch dieselben nicht unterschieden werden. Sie existiren demnach thatsächlich nur in einer Form, obwohl die verschiedenen Bildungsweisen und obige Formeln je zwei Verbindungen erwarten lassen. Experimentell wurde dies festgestellt für  $R = N$  (Diazoamidverbindungen),  $= CH$  (Amidine),  $= N:CH.N$  (Formazylkörper);  $X$  und  $Y$  repräsentiren einwertbige Radicale, in den beobachteten Fällen meist aromatische Kohlenwasserstoffe.«

v. Pechmann unterscheidet nun zwei Klassen von Tautomerien: »functionelle« und »virtuelle«. Functionell tautomer sind die Verbindungen, in welchen die beiden tautomeren Formen zwei verschiedenen Körperklassen angehören, wie z. B. bei der Cyansäure, der Blausäure, dem Acetessigester, welcher als Keton- oder als Hydroxyl-Verbindung functioniren kann, den Lactamen und Lactimen, Diazo- und Isodiazo-Verbindungen, den Sulfoharnstoffen etc. etc. »Auf Grund der verschiedenen Functionen der zwei tautomeren Formen lässt sich bei dieser functionellen Tautomerie bekanntlich in manchen Fällen mit grosser Wahrscheinlichkeit bestimmen, nach welcher der beiden möglichen Formeln die Substanz in freiem Zustand zusammengesetzt ist.«

Anders bei der Gruppe virtueller Tautomeriefälle. »Hierher gehören die gemischten Diazoamidverbindungen, die Amidine, die Formazylkörper, das Knorr'sche Methylpyrazol u. a. Die beiden Formen, in welchen diese Verbindungen auftreten können, gehören in die nämliche Körperklasse — wie z. B. die Formeln  $X.N:N.NH.Y$  und  $X.NH.N:N.Y$  ohne weiteres ersichtlich machen — und functioniren daher auch identisch. Deshalb ist es in diesen Fällen der Tautomerie unmöglich, die Structur der freien Verbindung zu bestimmen, und beide Formeln sind absolut gleichwerthig, was indessen möglicher Weise nur für den Fall gilt, dass  $X$  und  $Y$  chemisch ähnlich functioniren.«

»Während das Verhalten functionell tautomerer Verbindungen — bei welchen die Tautomerie bekanntlich in Isomerie übergehen kann — durch die gebräuchlichen Formeln genügend interpretirt wird, lassen uns dieselben bei der virtuellen Tautomerie im Stich, denn sie erwecken Vorstellungen, welche durch die Beobachtung nicht bestätigt werden. Die beiden Amidine z. B.:



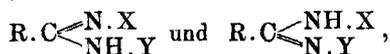
sollen nach diesen Formeln verschieden sein, thatsächlich sind sie aber identisch. Daher können jene Formeln unmöglich als die Sinnbilder dieser Körper — und vieler Amidine überhaupt — gelten. Zu dem analogen Schluss gelangt man für alle übrigen virtuell tautomeren Verbindungen.«

Zur Erklärung könnte man annehmen, »dass virtuell tautomere Verbindungen nur in gewissermaassen racemischen Formen existiren, welche durch Vereinigung je zweier Moleküle der den beiden desmotropen Formeln entsprechenden Isomeren entstanden sind. Eine Schwierigkeit dieser Anschauung liegt in dem dann nothwendigen Schluss, dass die racemischen Formen bei der Substitution des Wasserstoffes immer in ihre Componenten zerfallen sollen«.

Will man die Theorie der racemischen Formen nicht annehmen, so drängt die virtuelle Tautomerie »zu Anschauungen, wie sie Laar in seiner Hypothese von den »wechselnden Bindungen« entwickelt und Knorr zur Erklärung des von ihm in der Pyrazolreihe beobachteten Falles virtueller Tautomerie vertheidigt hat«.

v. Pechmann resumirt seine Beobachtungen über die gemischten Amidine in folgenden Sätzen<sup>1)</sup>:

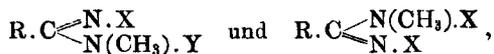
»Die bekannten Methoden zur Darstellung der beiden stellungsisomeren Amidine,



föhren immer zu einem einzigen Product, obwohl Bildungsweisen und Formeln je zwei verschiedene Verbindungen erwarten lassen. Es wurde dies nachgewiesen für:

I.	II.
X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> .	X = H, Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .
X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> .	X = CH <sub>3</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .
X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NO <sub>2</sub> .	X = CH <sub>3</sub> , Y = C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> .
	X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = NH.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .
	X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .

»Diese Körper zeigen gegen Jodalkyl ein verschiedenes Verhalten. Die unter I angeführten Verbindungen, in welchen X und Y aromatisch sind und sich chemisch ausserordentlich nahe stehen, liefern gleichzeitig die beiden Alkylderivate,



sodass sie entweder tautomer oder — was noch nicht bewiesen — ein Gemenge zweier isomerer, sehr ähnlicher Amidine sind, und jedenfalls aus ihrem Verhalten eine bestimmte Formel nicht abgeleitet werden kann.«

»Die unter II genannten Körper, in welchen X und Y chemisch verschieden functioniren, liefern dagegen nur ein einziges Alkylderivat, woraus folgt, dass den ursprünglichen Amidinen eine bestimmte Formel

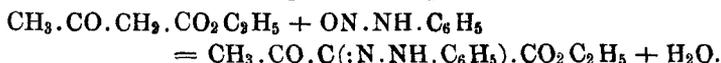
<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 30, 1779 1897].

ertheilt werden kann. Bemerkenswerther Weise tritt bei der Alkylierung der Alkylrest an das Stickstoffatom, welches mit dem Substituenten mit dem grösseren Atomgewicht verbunden ist, sodass daraus dieselbe Stellung für das Iridwasserstoffatom des ursprünglichen Amidins folgt. Eine Ausnahme in dieser Beziehung bildet das Phenylbenzylamidin, welchem die Formel  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \leq NH \cdot C_6H_5 \\ \leq N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  zukommt, was wahrscheinlich durch den überwiegend aliphatischen Charakter des Benzylrestes verursacht wird.\*

»Aus den geschilderten Erscheinungen wurde der Schluss gezogen, dass gemischte Amidine von der oben angeführten allgemeinen Formel, trotz der Verschiedenheit ihrer Bildungsweisen und der daraus abgeleiteten Formeln, nur in einer einzigen Form existiren, und dass allgemein solche Amidine bei ähnlichen Substituenten X und Y tautomer sind und bei sehr verschiedenen Substituenten eine einzige, eindeutige Formel besitzen.«

#### *Weitere Untersuchungen über Diazoverbindungen.*

Um die Bildung von Hydrazonen aus Diazobenzol und Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen, wie z. B.  $\beta$ -Ketonsäureestern und  $\beta$ -Diketonen, zu erklären, hatte v. Pechmann<sup>1)</sup> die Annahme gemacht, dass das Diazobenzol in alkalischer oder essigsaurer Lösung als das tautomere Nitrosamin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$ , functioniren könne und z. B. auf Acetessigester in folgender Weise einwirke:



Diese Auffassung des Diazobenzols als Nitrosamin wollte<sup>2)</sup> v. Pechmann durch die Untersuchung echter Nitrosamine auf ihren Werth prüfen. Ebenso hatten auch schon Japp und Klingemann<sup>3)</sup> das freie Diazobenzol als Anilid der salpetrigen Säure betrachtet und die Bildung von Hydrazonen aus demselben verglichen mit der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester.

Zur Prüfung der oben geäusserten Ansicht schüttelten v. Pechmann und L. Frobenius<sup>4)</sup> kalte alkalische Lösungen von Diazo-

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 25, 3192 [1892]; vergl. auch v. Pechmann, diese Berichte 24, 3256 [1891], und Bamberger, diese Berichte 24, 3264 [1891].

<sup>2)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 25, 3200, Fussnote [1892].

<sup>3)</sup> Japp u. Klingemann, diese Berichte 20, 3400 [1887]; Ann. d. Chem. 247, 196 [1888].

<sup>4)</sup> v. Pechmann u. Frobenius, vorl. Mitth. diese Berichte 25, 3505 [1892]; ausführl. diese Berichte 27, 651 [1894].

benzol resp. *p*-Diazotoluol mit Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid. Das so erhaltene Nitrosoacetanilid und Nitrosoacet-*p*-toluid erwiesen sich als identisch mit den Verbindungen, welche Otto Fischer<sup>1)</sup> durch Behandlung der betreffenden Säureanilide mit salpetriger Säure dargestellt hat. Bei »Verseifung« einer Diazobenzollösung mit kochender, concentrirter Natronlauge konnten v. Pechmann und Frobenius neben Phenol und harzigen Producten salpetrige Säure nachweisen, sodass auch hierdurch die Auffassung des Diazobenzols in alkalischer Lösung als Anilid der salpetrigen Säure bestätigt wird. Ferner verbanden sich äquimolekulare Mengen von Nitrosoaniliden in alkoholischer Lösung mit primären, aromatischen Basen zu Diazoamidverbindungen. So giebt Nitrosoacetanilid mit *p*-Toluidin in Methylalkohol eine gemischte Diazoamidverbindung: das Diazoamidobenzotoluol. Ausserdem kuppelte ebenso wie *p*-Diazotoluolsalz auch das Nitrosoacet-*p*-toluidid mit einer alkalischen Lösung von Resorcin und bildete Essigsäure und *p*-Toluolazoresorcin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ , welches aus Nitrosoresorcin und Acettoluidid oder Toluidin nicht erhalten werden konnte.

Inzwischen war schon die schöne Abhandlung von C. Schraube und C. Schmidt<sup>2)</sup> erschienen, in welcher dieselben berichten über die Umlagerung des Diazobenzols und des *p*-Nitrodiazobenzols mittels Alkalien in die von ihnen isolirten Alkalisalze der Phenylnitrosamine,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NK} \cdot \text{NO}$  und  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NNa} \cdot \text{NO}$ . Diese Salze lieferten, mit Jodmethyl behandelt, in glatter Reaction die betreffenden Phenylmethylnitrosamine, und sie unterschieden sich von den richtigen Diazobenzolsalzen dadurch, dass sie mit alkalischen Lösungen von Phenolen nicht kuppelten.

v. Pechmann und Frobenius<sup>3)</sup> hatten ebenfalls schon aus *p*-Nitrodiazobenzol das durch seine Beständigkeit charakteristische, gelbe Natriumsalz,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NNa} \cdot \text{NO}$ , gewonnen. Durch Umsetzung desselben mit Silbernitrat hatten sie ein Silbersalz und aus diesem durch Behandlung mit Jodmethyl einen *O*-Aether des *p*-Nitrodiazobenzols,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$ , dargestellt, der verschieden ist von dem *N*-Aether (Nitrophenylmethylnitrosamin),  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$ , von Schraube und Schmidt. Der *O*-Aether zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Stickstoff und *p*-Nitrophenol. Mit Anilin in alkoholischer Lösung verbindet er sich zu *p*-Nitrodiazamidobenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , mit Phenol zu *p*-Nitrobenzolzaphenol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . Das Nitrodiazobenzol liefert

1) O. Fischer, diese Berichte 9, 463 [1876]; 10, 959 [1877].

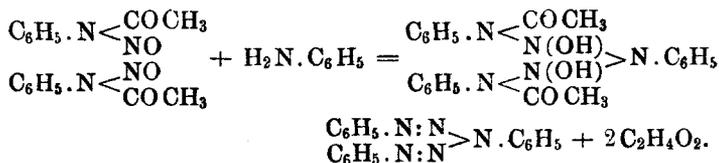
2) Schraube u. Schmidt, diese Berichte 27, 514 [1894].

3) v. Pechmann u. Frobenius, diese Berichte 27, 672 [1894].

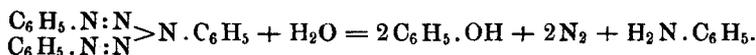
also ebenso, wie andere tautomere Verbindungen, z. B. Blausäure, Pyridon, Carbostyryl etc., verschiedene Alkylderivate, je nachdem man das Natrium- oder das Silber-Salz mit Halogenalkyl behandelt.

Auch Bamberger<sup>1)</sup> hatte im Verfolg seiner Studien über die Diazogruppe unabhängig von Schraube und Schmidt die Umlagerung von aromatischen Diazokörpern in Nitrosamine oder sogen. »Isodiazokörper« durch Alkalien gefunden. Genauer untersucht hatte Bamberger damals schon das  $\alpha$ - und das  $\beta$ -Isodiazonaphtalin ( $\alpha$ - und  $\beta$  Naphtylnitrosamin).

Während aus Nitrosoacetanilid oder Nitrosobenzanilid und Anilin in alkoholischen Lösungen Diazoamidobenzol entsteht (S. 4489), resultiren nach v. Pechmann und Frobenius<sup>2)</sup> bei Gegenwart von freiem Alkali Bisdiazoverbindungen, indem zwei Moleküle des Nitrosoanilids sich mit einem Molekül der primären Base verbinden, und beide Amidwasserstoffatome der Letzteren durch Diazobenzolreste vertreten werden. Unter Abspaltung der Essigsäure bildet sich z. B. aus Nitrosoacetanilid und Anilin das Bisdiazobenzolanilid:



Das Bisdiazobenzolanilid lässt sich auch leicht gewinnen durch Einführung eines zweiten Diazobenzolrestes in das Diazoamidobenzol, oder noch besser durch Einwirkung zweier Moleküle Diazobenzol auf Anilin. Diese Reactionen finden mit der grössten Leichtigkeit statt, wenn die Componenten in alkalisch-alkoholischer Lösung auf einander einwirken. Das Bisdiazobenzolanilid zerfällt beim Kochen mit Mineralsäuren quantitativ in Stickstoff, Phenol und Anilin nach der Gleichung:



Die aromatischen Bisdiazooamidverbindungen<sup>3)</sup> spalten sehr leicht einen der beiden Diazoreste ab und gehen in eine einfache Diazoamidverbindung über, wie z. B. beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in das mit alkoholischem Ammoniak übergossene Bisdiazooanilid. Die von Goldschmidt aufgefundenen fettaromatischen Bisdiazooamidverbindungen sind viel beständiger und erleiden diese Zersetzung nicht

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte 27, 679 [1894].

<sup>2)</sup> v. Pechmann u. Frobenius, diese Berichte 27, 703 [1894].

<sup>3)</sup> v. Pechmann u. Frobenius, diese Berichte 28, 170 [1895].

v. Pechmann und Frobenius<sup>1)</sup> haben durch Eintropfenlassen einer concentrirten Lösung von *p*-Diazotoluolchlorid in viel überschüssiges, möglichst concentrirtes Ammoniak bei 0° Bisdiazotoluolamid,  $(C_7H_7.N:N)_2NH$ , erhalten, welches, weniger explosiv als das entsprechende Diazobenzolderivat von Griess, unter gewissen Cautelen sogar verbrannt werden konnte. Dasselbe besitzt ähnlich wie das Diacetamid schwach saure Eigenschaften und ist in alkalischer Lösung auffallend beständig. Andererseits besitzt es auch schwach basische Natur. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es gespalten in Stickstoff, Kresol und Toluidin (und etwas Ammoniak). Durch Methyliren des Bisdiazotoluolamids vermittelt Natriummethylat und Jodmethyl gewannen v. Pechmann und Frobenius<sup>2)</sup> dasselbe Bisdiazotoluolmethylamid,  $(C_7H_7.N:N)_2N.CH_3$ , welches Goldschmidt und Badl<sup>3)</sup> aus *p*-Diazotoluolchlorid und Methylamin dargestellt hatten. Dadurch ist die symmetrische Formel für das Bisdiazotoluolamid und das Bisdiazobenzolamid sehr wahrscheinlich geworden.

Hantzsch fasst Diazo- und Isodiazo-Verbindungen nicht als strukturverschieden, sondern als stereoisomer auf. Aus der Aehnlichkeit im Verhalten des Nitroisodiazo-benzolnatriums und des Aethers, welchen v. Pechmann allerdings aus diesem Natriumsalz durch Ueberführen in das Silbersalz und Behandlung des Letzteren mit Jodmethyl dargestellt hat, schliesst Hantzsch, dass der so erhaltene Diazoäther keine normale Diazo-, sondern eine Isodiazo-Verbindung sei. Indessen constatirten v. Pechmann und Frobenius<sup>4)</sup>, dass der von ihnen auf dem genannten Wege dargestellte *p*-Nitrodiazobenzoläther die charakteristische Reaction der echten Diazokörper zeigt, mit alkalischen Lösungen von Phenolen zu kuppeln. Und zwar wurde dies für den *p*-Nitrodiazobenzoläther nachgewiesen durch die Kuppelung mit Phenol,  $\beta$ -Naphtol und Resorcin unter verschiedenen Bedingungen.

Als strukturidentisch und stereoisomer betrachtet ferner Hantzsch die beiden benzoldiazosulfonsauren Salze, welche bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Alkalisulfit entstehen, von welchen sich das von Hantzsch entdeckte, labile, orangefarbene Salz sehr bald in das beständige, gelbe Salz von E. Fischer umlagert. Da die Verschiedenheit der beiden Salze durch die Structur der mit dem Diazobenzol verbundenen, schwefligen Säure hervorgerufen sein konnte, so ver-

1) v. Pechmann u. Frobenius, diese Berichte 27, 898 [1894].

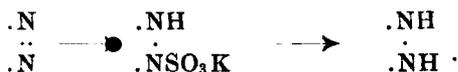
2) v. Pechmann u. Frobenius, diese Berichte 28, 172 [1895].

3) Goldschmidt u. Badl, diese Berichte 22, 935 [1889].

4) v. Pechmann und Frobenius, diese Berichte 28, 174 [1895].

suchte v. Pechmann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Diazobenzol auf Benzolsulfinsäure unter wechselnden Bedingungen zu zwei stereoisomeren, benzolsulfinsäuren Diazobenzolen,  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , zu gelangen. Indessen entstand immer nur die eine, schon bekannte, Verbindung von Koenigs. Und ebenso konnte aus *p*-Nitrodiazobenzol und Benzolsulfinsäure nur ein einziges Benzolsulfo-*p*-nitrodiazobenzol erhalten werden.

Ebenso, wie die Azogruppe nach Spiegel<sup>2)</sup> besitzt auch die Diazogruppe die Fähigkeit, mit schwefligsauren Alkalien Additionsproducte zu bilden, welche beim Kochen mit Säuren in Schwefelsäure und in ein Hydrazin zerfallen:



Das gelbe, benzoldiazosulfonsaure Kalium von E. Fischer,  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3 K$ , geht, mit einer concentrirten Lösung von secundärem Kaliumsulfid ( $K_2SO_3$ ) gekocht<sup>3)</sup>, in das Kaliumsalz der Sulfanilsäure Hydrazosulfonsäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} SO_3 K \\ NH \cdot NH \cdot SO_3 K \end{array} \right.$ , über, indem offenbar bei dem zunächst entstehenden (nicht isolirten) Additionsproduct aus Diazosulfonsäure und Sulfid,  $C_6H_5 \cdot N(SO_3 K) \cdot NH(SO_3 K)$ , die Sulfogruppe aus der Seitenkette in den Kern wandert.

Die diazotirte Sulfanilsäure bildet mit  $K_2SO_3$  das gelbe Additionsproduct  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} SO_3 K \\ N:N \cdot SO_3 K \end{array} \right.$ , welches sehr leicht nochmals Sulfid addirt, unter Bildung des farblosen Kaliumsalzes der Sulfanilsäure-Hydrazodisulfosäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} SO_3 K \\ N(SO_3 K) \cdot NH(SO_3 K) \end{array} \right.$ . Dieses Salz lässt sich durch Kochen mit Säure spalten in zwei Moleküle Schwefelsäure und in die Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure von Römer und Strecker. Durch längeres Kochen des sulfanilsäure-hydrazodisulfosauren Kaliums mit  $K_2SO_3$  und nachheriges Zerlegen mit Salzsäure konnte eine neue Säure isolirt werden, welche Fehling'sche Lösung reducirte und wahrscheinlich eine durch Wanderung der Sulfogruppe in den Benzolkern entstandene, kernsubstituirte Disulfosäure des Phenylhydrazins war. *m*-Diazobenzolsulfosäure schien sich gegen Sulfid ähnlich zu verhalten, wie die diazotirte Sulfanilsäure.

v. Pechmann<sup>4)</sup> dehnte diese Versuche auch auf fette Diazoverbindungen aus. Während Diazoessigester durch primäre Alkalisulfide

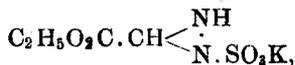
1) v. Pechmann, diese Berichte 28, 861 [1895].

2) Spiegel, ibid. 18, 1479 [1885].

3) v. Pechmann, ibid. 28, 863 [1895].

4) v. Pechmann, diese Berichte 28, 1847 [1895].

unter Stickstoffentwicklung zersetzt wird, bildet er mit secundärem Kaliumsulfid ein gut krystallisiertes, farbloses Salz,  $C_2H_5O_2C.CH_2.N_2.SO_3K$ , welches v. Pechmann wegen seiner Farblosigkeit als das Salz eines am Stickstoff sulfonirten Hydrazimethylencarbonsäureesters,



auffasst. Durch kurzes Aufkochen dieses Salzes mit Kali wird dasselbe verseift zu dem Dikaliumsalz der Sulfohydrazinmethylencarbonsäure,  $KO_2C.CH \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{N} \cdot SO_3K \end{array}$ . Bei längerem Kochen mit Wasser wurde

das Kaliumsalz des Sulfohydrazinmethylencarbonsäureesters gespalten in Hydrazinsulfat und den bis dahin noch nicht bekannten Glyoxylsäureester.

Als ein wahres Cabinetstück erscheint mir die Arbeit von v. Pechmann und P. Manck<sup>1)</sup> »Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium und über Diazomethandisulfonsäure« wegen der mustergiltigen Art, in welcher die Natur der zunächst entstehenden Reactionsproducte, sowie der zahlreichen Umwandlungsproducte festgestellt wurde. Von diesen sollen im Folgenden nur die wichtigsten Erwähnung finden. Diese Untersuchung verdient auch deshalb noch ein besonderes Interesse, weil sie zu einer ebenso bequemen, wie eleganten Darstellungsmethode für das Hydrazin führte. »Während schweflige Säure und Cyanwasserstoff in freiem Zustand ohne Einwirkung auf einander sind, vereinigen sie sich in Gegenwart von Alkalien mit grösster Leichtigkeit zu einer Verbindung, welche durch Addition von zwei Molekülen primärem Alkalisulfid an ein Molekül Blausäure entstanden gedacht werden muss. Wir betrachten den Körper als das secundäre Salz einer zweibasischen Sulfonsäure, welche in freiem Zustand nicht existenzfähig zu sein scheint. Zur Untersuchung erwiesen sich ihre charakteristischen Kaliumsalze am geeignetsten, von welchen das secundäre,  $HCN, 2SO_3KH, H_2O$ , durch seine Krystallisationsfähigkeit, das primäre  $HCN, SO_3KH, SO_3H_2$  durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist.«

Die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium war schon vorher flüchtig von Étard<sup>2)</sup> untersucht worden. Derselbe scheint die nämlichen beiden Salze, wie v. Pechmann und Manck, unter den Händen gehabt zu haben, schreibt denselben aber, ohne analytische Belege zu geben, eine ganz andere Zusammensetzung zu. Für das

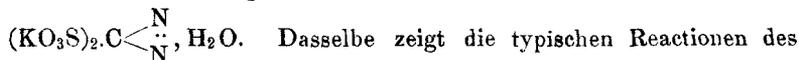
<sup>1)</sup> v. Pechmann und Ph. Manck, diese Berichte 28, 2374 [1895] und v. Pechmann, ibid. 29, 2161 [1896].

<sup>2)</sup> Etard, Compt. rend. 88, 649.

durch Addition von zwei Molekülen Bisulfit an ein Molekül Blausäure entstehende Salz haben v. Pechmann und Manck die Constitutionsformel:

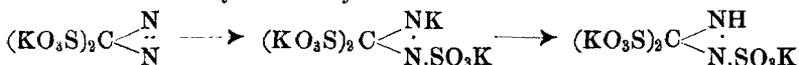


sehr wahrscheinlich gemacht, da dasselbe durch salpetrige Säure übergeführt wird in das prächtig krystallisirte, gelbe Kaliumsalz einer fetten Diazoverbindung, und zwar in diazomethandisulfosaures Kalium,



Diazomethans und Diazoessigesters und steht bezüglich seiner Beständigkeit in der Mitte zwischen den beiden genannten Körpern.

Das diazomethandisulfosaure Kalium spaltet beim Uebergiessen mit Säuren unter stürmischer Gasentwicklung quantitativ den Stickstoff ab. Unter Stickstoffentwicklung geht es bei vorsichtiger Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in das Kaliumsalz der Jodmethandisulfosäure,  $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{CHJ}$ , mit Jod in dijodmethandisulfosaures Kalium  $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{CJ}_2$ , über. Natriumamalgam erzeugt aus den beiden jodhaltigen Salzen die Methandisulfosäure, welche ein schwer lösliches, charakteristisches Baryumsalz,  $\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , bildet. Ebenso, wie der Diazoessigester glatt ein Molekül  $\text{K}_2\text{SO}_3$  addirt (S. 4492), so bildet sich auch durch Anlagerung von  $\text{K}_2\text{SO}_3$  an diazomethandisulfosaures Kalium das basische sulfohydrazinmethyldisulfosaure Kalium, welches an Stelle des Imidwasserstoffs Kalium enthält. Bei Behandlung mit Eisessig wird dieses Kalium durch Wasserstoff vertreten, und es bildet sich das neutrale sulfohydrazinmethyldisulfosaure Kalium:



Kocht man das Additionsproduct von  $\text{K}_2\text{SO}_3$  an das diazomethandisulfosaure Kalium mit verdünnter Schwefelsäure, so spaltet dasselbe Hydrazin ab. Statt der erwarteten Methanaldisulfosäure,  $(\text{HO}_3\text{S})_2\text{CO}$ , entsteht dabei unter Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure die auffallend beständige Methanoltrisulfosäure,  $\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_3$ , von Albrecht, welche in Form ihres schwer löslichen Kaliumsalzes gefasst wurde. Die Entstehung der Methanoltrisulfosäure erklärt v. Pechmann dadurch, dass die Methanaldisulfosäure zum Theil hydrolytisch in Kohlensäure und schweflige Säure zerfällt, zum Theil Letztere unter Bildung von Trisulfosäure addirt:



Diese Bildungsweise des Hydrazins hat v. Pechmann am 22. August 1894 zum Patent<sup>1)</sup> angemeldet.

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 28, R. 522 [1895].

Das diazomethandisulfosaure Kalium verliert bei vorsichtigem Erhitzen auf 120 – 130° die Hälfte seines Stickstoffs und geht über in das azinmethandisulfosaure Kalium  $\begin{matrix} \text{N}:\text{C}(\text{SO}_3\text{K})_2 \\ \text{N}:\text{C}(\text{SO}_3\text{K})_2 \end{matrix}$ . Diese Reaction entspricht völlig dem von Curtius<sup>1)</sup> aufgefundenen Uebergang der Diazobernsteinsäure in die unsymmetrische Azinbernsteinsäure und kann als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der v. Pechmann'schen Auffassung der Diazomethandisulfosaure gelten. Beim Kochen mit Säuren spaltet das azinmethandisulfosaure Kalium den Schwefel als schweflige Säure und den Stickstoff als Hydrazin ab.

Das Verhalten der Sulfitverbindungen des Diazoessigesters und des diazomethandisulfosauren Kaliums gegen Diazobenzol spricht nach v. Pechmann für die Annahme von Hydraziverbindungen mit der Gruppe:  $\text{C} \begin{matrix} \text{NK} \\ \text{N} \end{matrix} \text{SO}_3\text{H}$  und gegen die Auffassung als Hydrazone:  $\text{C}:\text{N}:\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})$ . Denn als Hydrazone müssten die Verbindungen direct mit einem Molekül Diazobenzol einen Formazykörper liefern, was aber nicht der Fall ist. Es entstehen vielmehr zunächst durch Einwirkung von Diazobenzol in essigsaurer Lösung unter Abspaltung von Stickstoff und Schwefelsäure Hydrazone, aus welchen nun erst durch weitere Einwirkung eines zweiten Moleküls Diazobenzol (in alkalischer Lösung) Formazy-carbonsäureester resp. diazobenzolphenylhydrazonmethandisulfosaures Kalium,  $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{C}:\text{N}:\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$ , gebildet werden. Das letztere Salz wird durch alkoholische Salzsäure unter Abspaltung einer Sulfogruppe in die freie Formazy-sulfosaure,  $\text{HO}_3\text{S}:\text{C} \begin{matrix} \text{N}:\text{NH}:\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ , umgelagert.

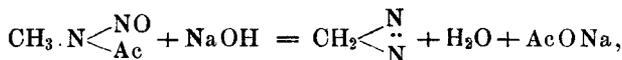
#### *Diazomethan.*

v. Pechmann hatte (S. 4489) gefunden, dass sich Nitrosoacetanilide mit primären, aromatischen Basen in alkoholischen Lösungen zu Diazoamidverbindungen vereinigen. Er versuchte, diese Reaction in die Fettreihe zu übertragen, um so zu den einfachen fetten und fettaromatischen Diazoamidverbindungen zu gelangen. Bei dieser Gelegenheit untersuchte er u. a. auch das Verhalten acylierter, fetter Nitrosoamine, wie z. B. des Nitrosomethylurethans,  $\text{CH}_3:\text{N}(\text{NO})\text{COOC}_2\text{H}_5$ , und des Nitrosomethylbenzamids,  $\text{CH}_3:\text{N}(\text{NO})\text{COC}_6\text{H}_5$ , gegen alkoholisches Kali. Während diese Verbindungen durch Mineralsäuren unter Freiwerden von salpetriger Säure zerlegt werden, entsteht durch alkoholisches Alkali ein gelbes Gas, welches v. Pech-

<sup>1)</sup> Curtius, Journ. für prakt. Chem. 39, 135 [1889].

mann<sup>1)</sup> als das lange gesuchte Diazomethan, die Muttersubstanz der fetten Diazoverbindungen, erkannte. Das Auftreten eines gelben Gases hatte auch schon Klobbie<sup>2)</sup> beobachtet beim Behandeln des Nitrosomethylurethans mit concentrirter, wässriger Kalilauge; er hatte dasselbe indessen nicht weiter untersucht.

Die Bildung des Diazomethans erfolgt nach der Gleichung:



in welcher Ac das Acyl ( $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$  etc.) bedeutet. Diese Reaction entspricht der von Bamberger<sup>3)</sup> aufgefundenen Ueberführung nitrosirter Acylderivate des Anilins in Diazoverbindungen (z. B. des Nitrosoacetanilids in Diazobenzol) vermittelt concentrirter Kalilauge.

Obgleich v. Pechmann das Diazomethan zunächst nur in ätherischer Lösung erhalten hatte und studirte, konnte er doch die Uebereinstimmung des chemischen Verhaltens mit den typischen Reactionen des Diazoessigesters feststellen, wie sie Curtius in seinen bahnbrechenden Arbeiten über fette Diazoverbindungen beschrieben hat. Nur zeigte das Diazomethan eine noch grössere Reactionsfähigkeit als der Diazoessigester.

Die gelbe ätherische Lösung des Diazomethans wird durch verdünnte Säuren momentan entfärbt unter stürmischer Stickstoffentwicklung. Die Menge des durch verdünnte Salzsäure entbundenen Stickstoffs entsprach der Gleichung:  $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{N}_2$ .

Auch durch Wasser wird die Verbindung sehr leicht zerstört, während sie gegen Alkohol ziemlich beständig ist. Ebenso wie beim Diazoessigester lässt sich der Gehalt einer ätherischen Diazomethanlösung bestimmen durch Titration mit einer ätherischen Jodlösung. Es bilden sich hierbei Methylenjodid und Stickstoff:



gegen Silbernitrat und Fehling'sche Lösung verhält sich das Diazomethan wie Diazoessigester. Quecksilberoxyd wird schon in der Kälte reducirt. Scheinbar geruchlos, besitzt das Diazomethan höchst giftige Eigenschaften und ruft Athemnoth, Brustschmerzen etc. hervor.

»Diazoessigester bildet bekanntlich mit den Estern ungesättigter Säuren Additionsproducte, welche nach E. Buchner<sup>4)</sup> als Pyrazolin-

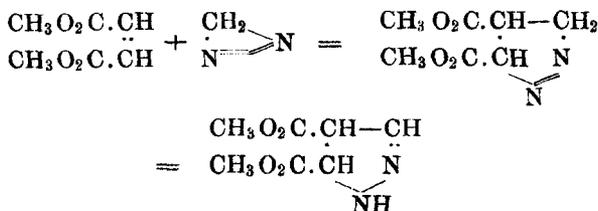
<sup>1)</sup> v. Pechmann, vorl. Mittheil. diese Berichte 27, 1888 [1894]; vergl. auch über die Geschichte dieser Entdeckung v. Pechmann, *ibid.* 28, 2375 Fussnote [1895].

<sup>2)</sup> Klobbie, *Rec. trav. chim.* 9, 146 [1890].

<sup>3)</sup> Bamberger, diese Berichte 27, 915 [1894].

<sup>4)</sup> E. Buchner, *Ann. d. Chem.* 273, 214.

carbonsäureester aufzufassen sind. Diese sind u. a. dadurch charakterisirt, dass sie beim Kochen mit Mineralsäuren Hydrazin geben, bei der Destillation in Stickstoff und Trimethylencarbonsäureester zerfallen. Das Diazomethan zeigt ein ganz ähnliches Verhalten. Durch Fumarsäuremethylester wird die gelbe, ätherische Diazomethanlösung augenblicklich entfärbt, und es entsteht der Buchner'schen Auffassung gemäss Pyrazolin-4.5-dicarbonsäuremethylester im Sinne der Gleichung:



Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Kohlensäure abgespalten und salzsaures Hydrazin gebildet. Der Pyrazolindicarbonsäureester giebt beim Destilliren Stickstoff (80 pCt. der Theorie) und ein Oel, welches, mit Kali verseift, ein Säuregemenge liefert, aus welchem die *cis-trans*-Trimethylen-1.2-dicarbonsäure von Buchner<sup>1)</sup> isolirt werden konnte.

In seiner zweiten<sup>2)</sup> Abhandlung über das Diazomethan empfiehlt v. Pechmann das Nitrosomethylurethan als Ausgangspunkt für die Darstellung dieses interessanten Körpers und giebt hierbei eine genauere Vorschrift für die Gewinnung desselben (mittels methylalkoholischen Kalis). Da die Ausbeute an Diazomethan nur etwa 50 pCt. der theoretischen betrug, so fahndete v. Pechmann<sup>3)</sup> nach Nebenproducten, und da diese sich zum Theil wegen grosser Flüchtigkeit schwer fassen liessen, so untersuchte er das Verhalten des Nitrosobenzoylbenzylamins gegen heissen Alkohol und die Einwirkung alkoholischen Kalis auf das Nitrosobenzylurethan. Das aus Letzterem wahrscheinlich zunächst entstehende Phenyldiazomethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHN}_2$ , wird sofort weiter verändert und giebt u. a. Stilben. Ferner lieferte Nitrosobenzylurethan mit methylalkoholischem Kali Benzylmethyläther.

In ähnlicher Weise wird nun wahrscheinlich ein Theil des bei der Behandlung des Nitrosomethylurethans mit methylalkoholischem Kali gebildeten Diazomethans weiter verändert, indem es theilweise in Aethylen und Stickstoff zerfällt und theilweise in Dimethyläther übergeht.

<sup>1)</sup> E. Buchner, diese Berichte 23, 704 [1890].

<sup>2)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 28, 855 [1895].

<sup>3)</sup> v. Pechmann, ibid. 31, 2640 [1898].

Ausser durch diese secundären Reactionen des Diazomethans ist die weit hinter der Theorie zurückbleibende Ausbeute wohl auf Rechnung von Nebenreactionen zu setzen, welche in anderer Richtung verlaufen. Bei Behandlung anderer Nitrosoacylamine mit alkoholischem Kali zeigte sich, dass mit wachsendem Molekulargewicht die Ausbeute an Diazoverbindungen abnimmt, und dass die Nebenreactionen in den Vordergrund treten. Nitrosoäthylurethan lieferte nur 20 pCt. der theoretischen Ausbeute an Diazoäthan; Phenyl Diazomethan war auf analogem Wege überhaupt nicht zu erhalten.

v. Pechmann<sup>1)</sup> beschreibt das reine Diazomethan als ein dunkelgelbes Oel, welches bei ca. 0° in lebhaftes Kochen geräth. Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Alkohol wird die gelbe, ätherische Lösung des Diazomethans entfärbt, indem dasselbe zu Methylhydrazin reducirt wird.

Das Diazomethan führt — meist schon bei gewöhnlicher Temperatur — sowohl anorganische, wie organische Säuren in ihre Methylester über.  $R.CO.OH + CH_2N_2 = R.CO.OCH_3 + N_2$ . Phenol wirkt langsam auf eine ätherische Diazomethanlösung, rascher bei gelindem Erwärmen ein unter Bildung von Anisol. Pikrinsäure wird in Trinitroanisol, *p*-Toluidin in Monomethyl-*p*-toluidin übergeführt. »Wahrscheinlich können also die meisten Säuren, Phenole und ähnliche Verbindungen, ferner Basen, soweit sie überhaupt alkylierbar sind, durch Diazomethan in ihre Methyl-derivate verwandelt werden. Von den gebräuchlichen Methoden der Methylierung unterscheidet sich die Reaction dadurch, dass sie in Abwesenheit dritter Körper meist bei gewöhnlicher Temperatur und in der Regel quantitativ vor sich geht; vielleicht lässt sie sich daher zu Constitutionsbestimmungen benutzen. Eine praktische Bedeutung als Darstellungsmethode wird sie in solchen Fällen haben, wo andere Methoden versagen, oder wo es sich um Operationen im kleinsten Maassstabe handelt.«

Als weitere Beispiele von Methylierung mittels ätherischer Diazomethanlösung führt v. Pechmann an die Darstellung des Dimethylesters der Phenylhydrazonmesoxalsäure aus dem sauren Ester, des  $\beta$ -Methylumbelliferonmethylesters aus dem  $\beta$ -Methylumbelliferon und endlich des *N*-Methylphtalimids aus Phtalimid.

Es sei erwähnt, dass sich das Morphin vermittlest Diazomethan in Codein überführen lässt (Patent der Elberfelder Farbenfabriken 1896).

In seiner Abhandlung<sup>2)</sup> über die Esterificirung der Phenole und Benzolcarbonsäuren untersuchte v. Pechmann den Einfluss von Ortho-substituenten auf die Methylierung vermittelst Diazomethan. Bei der

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 28, 855 [1895].

<sup>2)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 31, 501 [1898].

**Pikrinsäure**, einem diorthosubstituirten Phenol, wird die Anisobildung durch die Nitrogruppen nicht erschwert, sondern im Gegentheil erleichtert.

»Im Hinblick auf die bekannten Arbeiten Victor Meyer's über die Erschwerung der Esterbildung mittels Alkohol und Salzsäure bei diorthosubstituirten Benzoësäuren wurden einige Versuche über das Verhalten solcher Säuren gegen Diazomethan angestellt. Der Verlauf derselben liess keinen Unterschied in der Leichtigkeit der Methylierung erkennen und berechtigt demnach zu dem Schluss, dass dieselbe durch zwei Orthosubstituenten überhaupt nicht beeinflusst wird.« Ebenso wenig verhindert bekanntlich die Besetzung der beiden Orthostellungen die Esterificirung von Benzolcarbonsäuren durch Behandlung der Silbersalze mit Jodalkylen.

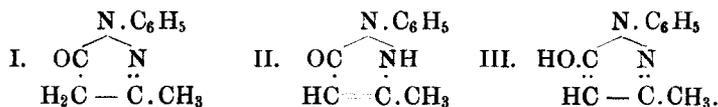
v. Pechmann hat die Methode der Methylierung mittels Diazomethan auf verschiedene tautomere Verbindungen angewandt. Blausäure lieferte Acetonitril<sup>1)</sup>, was für die Nitril-Formel der Blausäure spricht.

Es stellte sich heraus, dass relativ stark saure Körper sofort reagiren, schwächer saure dagegen nur langsam. »Man wird daher daran festhalten müssen, einen Schluss auf die Structur einer Verbindung aus der Constitution ihres mittels Diazomethan dargestellten Methyläthers nur in den Fällen zu ziehen, in welchen die Reaction schnell und unter lebhafter Stickstoffabspaltung verläuft.«

Das 1-Pyridon giebt in Methylalkohol mit ätherischem Diazomethan rasch den Sauerstoffäther<sup>2)</sup>,  · OCH<sub>3</sub>; darnach scheint

also die Hydroxyformel des 1-Pyridons die begünstigtere zu sein.

Das technische »Pyrazolon« wird gewöhnlich nach Formel I aufgefasst; es könnte ihm aber auch nach Knorr<sup>3)</sup> die desmotrope Formel II oder III zukommen:



Die Einwirkung ätherischer Diazomethanlösung auf Pyrazolon in Methylalkohol verläuft stürmisch und ergiebt als Hauptproduct den O-Methyläther der Phenolformel (III), das heisst derjenigen Form,

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 28, 857 [1895].

<sup>2)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 28, 1624 [1895].

<sup>3)</sup> Knorr, diese Berichte 28, 706 [1895].

welche den relativ stärksten sauren Charakter besitzt. Daneben entstehen Spuren des *N*-Aethers (Antipyrin). Die Hydroxylformel des Pyrazolons kann demnach als die begünstigste betrachtet werden.

Acetessigester wirkt auf ätherische Diazomethanlösung nur langsam ein, die Stickstoffentwicklung dauert meist 24 Stunden an. Es resultirt der *O*-Aether, d. h. der  $\beta$ -Methoxy-(*cis*)-isocrotonsäureester,

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{OCH}_3$   
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}$ . Gerade die Langsamkeit der Aetherificirung des

Acetessigesters spricht nach v. Pechmann dafür, »dass der Acetessigester in Uebereinstimmung mit zahlreichen anderen Beobachtungen ein Keton ist, welches unter bestimmten Bedingungen in der tautomeren Hydroxylform reagieren kann«. Malonsäureester wirkt auf Diazomethan unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht ein.

Zur Klärung der Frage, ob die Nitramine als  $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$  oder als  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{NO} \cdot \text{OH}$  aufzufassen sind, unterwarf v. Pechmann<sup>1)</sup> verschiedene Nitramine der Einwirkung des Diazomethans. Die Nitramin-Gruppe zeigt ein verschiedenes Verhalten gegen Diazomethan, je nach der Natur der Atomcomplexe, mit welchen sie verkettet ist. In einem Fall erhält man fast nur *O*-Aether, wie z. B. aus dem Phenylnitramin, in anderen Fällen überwiegen die *N*-Aether, wie beim Methylnitramin, Nitroharnstoff etc. »Die Bildung von *N*-Aethern bei der sonst herrschenden Tendenz (des Diazomethans) zur Entstehung von *O*-Aethern drängt zu der Annahme, dass in den zuletzt genannten Substanzen Imidgruppen enthalten und sie daher als echte Nitrokörper aufzufassen sind.«

Phenylnitramin bildet mit Diazomethan unter lebhafter Stickstoffentwicklung fast nur den *O*-Aether, welcher identisch ist mit Bamberger's<sup>2)</sup>  $\beta$ -Diazobenzolsäuremethylester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{NO} \cdot \text{OCH}_3$ . Da bei der Reduction Anilin und nur Spuren von Methylanilin entstanden, so konnten nur geringe Mengen des *N*-Aethers gebildet sein.

*p*-Nitroisodiazobenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ , giebt mit Diazomethan den *O*-Aether. Methylnitramin reagirt lebhaft mit Diazomethan und bildet ausschliesslich den *N*-Aether, d. h. Dimethylnitramin. Es scheint, dass die Zunahme des negativen Charakters des mit der Nitramin-Gruppe verbundenen Restes (ebenso wie bei den  $\beta$ -Ketonsäureestern diejenige des Säureradicals) die Beständigkeit der Hydroxylform begünstigt. Nitramid giebt<sup>3)</sup> mit Diazomethan als Hauptproduct Dimethylnitramid. Nitrourethan wird durch Diazomethan quantitativ

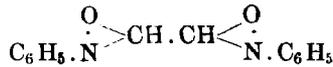
1) v. Pechmann und O. Degener, diese Berichte 30, 646 [1897].

2) Bamberger, diese Berichte 27, 374 [1894].

3) J. L. Heinke, diese Berichte 31, 1395 [1898].

methylirt zu Nitromethylurethan, was für die Nitroformel des Nitro-urethans, also  $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , spricht.

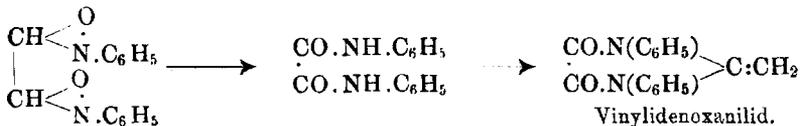
Diazomethan giebt mit Nitrosobenzol<sup>1)</sup> in ätherischer Lösung unter Abspaltung des Diazostickstoffs gelbe Krystalle von Glyoxim-N-phenylester:



(neben etwas Phenylhydroxylamin und Azoxybenzol), indem zwei Wasserstoffatome fortoxydirt werden. Säuren spalten die Verbindung in Glyoxal und Phenylhydroxylamin, Phenylhydrazin spaltet in demselben Sinne, wie Säuren, in Glyoxalosazon und Phenylhydroxylamin.

Umgekehrt kann die Verbindung synthetisch dargestellt werden aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin. Sie ist auch von Bamberger<sup>2)</sup> gewonnen worden aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin. Diese Reaction ist im Effect das Analogon der von v. Pechmann<sup>3)</sup> beobachteten Bildung von Glyoxalosazon aus Formaldehyd.

Für obige Formel des Products aus Diazomethan und Nitrosobenzol sprechen auch einige weitere Zersetzungen. Alkoholisches Kali liefert zunächst dieselben Zersetzungsproducte, wie Säuren. Nachgewiesen wurden vorübergehend Nitrosobenzol, schliesslich Anilin und Azoxybenzol, was mit Bamberger's Beobachtungen über das Verhalten von Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol gegen Alkali übereinstimmt. Essigsäureanhydrid, verdünnt durch Eisessig, lagert die Verbindung in Oxanilid um, was an die Beckmann'sche Umlagerung erinnert:



Lässt man Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat einwirken, so entsteht Vinylidenoxanilid. v. Pechmann<sup>4)</sup> konnte dieses Vinylidenoxanilid, welches er als ein Glyoxalinderivat erkannte, auch durch 6—7-stündiges Kochen von Oxanilid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewinnen. Im nächsten Zusammenhang

<sup>1)</sup> v. Pechmann, vorläufige Mittheilung diese Berichte 30, 2461, ausführlich 30, 2871 [1897].

<sup>2)</sup> Bamberger, Züricher Vierteljahres-Schriften der naturforschenden Gesellschaft 1896, 178.

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 30, 2459 [1897].

<sup>4)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 30, 2791 [1897]; vergl. auch v. Pechmann und O. Ansel, *ibid.* 33, 613 [1900].

mit der Auffindung des Vinylidenoxanilids stehen einige kleinere Arbeiten, auf welche hier nur kurz verwiesen sei: v. Pechmann und W. Schmitz<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Anilide zweibasischer Säuren, sowie von v. Pechmann und O. Ansel<sup>2)</sup> über Oxäthylidenanilid.

v. Pechmann und Aug. Nold<sup>3)</sup> untersuchten das Verhalten des Diazomethans gegen folgende Substitutionsproducte des Nitrosobenzols: *o*-Nitrosotoluol, *p*-Nitrosotoluol, 1.3.4-Nitrosometaxylo, 1.2.3-Nitrosometaxylo, Nitroso-1.3.5-Tribrombenzol, Nitrosomesitylen, 2-Nitroso-1.3.5-Dimethylmetaxylo.

Die fünf erstgenannten Körper lieferten die correspondirenden *N*-Glyoximäther, welche die Reactionen des einfachsten Vertreters der Körperklasse zeigten. Am schwierigsten reagirt das 1.2.3-Nitrosometaxylo; indessen entsteht der gesuchte Aether glatt aus dem entsprechenden Hydroxylamin und Glyoxal.

Die beiden letztgenannten Nitrosokörper verhielten sich anders. Nitrosomesitylen wurde lediglich reducirt, der entsprechende Glyoximäther entsteht wahrscheinlich auch nicht aus Mesitylhydroxylamin und Glyoxal. Nitrosodimethylxylo wird von Diazomethan garnicht angegriffen.

Aus diesen Resultaten lässt sich eine allgemeine Regel kaum ableiten; doch können sie einstweilen dahin zusammengefasst werden, dass zwei *o*-Substituenten zur Nitrosogruppe die *N*-Glyoximätherreaction nicht stören, und zwar auch dann nicht, wenn ausserdem noch ein Bromatom als *p*-Substituent eingetreten ist; dass die Reaction aber erschwert oder ganz verhindert wird bei gewissen Triderivaten des Nitrosobenzols, nämlich wenn die *o*-ständigen Wasserstoffatome durch Methyl und gleichzeitig der *p*-ständige Wasserstoff durch Methyl oder die Dimethylamidogruppe vertreten ist. Von einer Erklärung dieses Verhaltens muss vor der Hand abgesehen werden.«

Mit Nitrosoantipyrin reagirt Diazomethan nicht.

Durch Einwirkung von ätherischer Diazomethanlösung auf aromatische Nitrosobasen erhielten v. Pechmann und W. Schmitz<sup>4)</sup> basische Glyoxim-*N*-phenyläther. Aus *p*-Nitrosodimethylanilin und Diazomethan entstand unter Entwicklung von Stickstoff Tetramethyldiamidogloxim-*N*-phenyläther,



<sup>1)</sup> v. Pechmann und W. Schmitz, diese Berichte 31, 336 [1898].

<sup>2)</sup> v. Pechmann und O. Ansel, diese Berichte 33, 1297 [1900].

<sup>3)</sup> v. Pechmann und Aug. Nold, diese Berichte 31, 557 [1898].

<sup>4)</sup> v. Pechmann und W. Schmitz, diese Berichte 31, 293 [1898].

Derselbe wird durch verdünnte Mineralsäuren gespalten in Glyoxal und *p*-Dimethylamidophenylhydroxylamin,  $\text{NH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , an dessen Stelle aber Nitrosodimethylanilin und Amidodimethylanilin auftreten — ein Verhalten, welches an die Verwandlung aromatischer Aldehyde in Alkohole und Säuren erinnert und auch von Bamberger beobachtet wurde. Aehnlich dem *p*-Nitrosodimethylanilin verhielten sich gegen Diazomethan Nitrosodiäthylanilin und *m*-Oxy-*p*-nitrosodiäthylanilin.

Nitrosophenol wirkt<sup>1)</sup> lebhaft unter Stickstoffentwicklung auf Diazomethan (in ätherischer Lösung) ein unter Bildung des Chinonoxim-methyläthers von Bridge einerseits und von *p*-Dioxyglyoxim-*N*-phenyläther andererseits. Die gleichzeitige Entstehung dieser beiden Körper deutet darauf hin, dass die beiden tautomeren Formen des Nitrosophenols Säuren von annähernd gleicher Stärke sind. Als Chinonoxim,  $\text{C}_6\text{H}_4 \leq \text{N} \cdot \text{OH}$ , bildet es Chinonoxim-methyläther,



als echte Nitrosoverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$ , den *p*-Dioxyglyoxim-*N*-phenyläther,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{matrix} \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ .

J. L. Heinke<sup>2)</sup> hat auf Veranlassung von v. Pechmann das Verhalten des Diazomethans gegen einige Nitrokörper untersucht. Nicht angegriffen wurden Nitromethan, Nitrobenzol, Nitrotoluol, *p*-Bromnitrobenzol und Bromdinitrobenzol; mit grösserer oder geringerer Lebhaftigkeit reagiren dagegen symmetrisches Trinitrobenzol und diejenigen seiner Derivate, welche noch Wasserstoffatome am Benzolring enthalten. So z. B. symmetrisches Trinitrotoluol, Trinitrobenzoesäureester, Pikrylchlorid und symmetrisches Trinitrophenylacetat. Nur sehr schwierig wird Trinitro-*m*-xylol und garnicht Trinitromesitylen angegriffen.

Die Vermuthung, dass das Diazomethan methylirend auf die Polynitroverbindungen wirkt, mit welchen es überhaupt reagirt, indem es Wasserstoff des Benzolkerns durch Methyl ersetzt, hat sich nicht bestätigt. Die Reaction verläuft wenig glatt und ist noch nicht aufgeklärt.

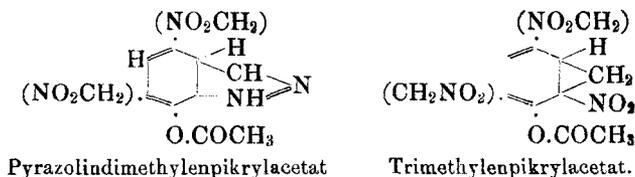
<sup>1)</sup> v. Pechmann und E. Seel, diese Berichte 31, 296 [1898]; vergl. auch die Abhandlung von R. C. Farmer und A. Hantzsch über Chinonoxime als Pseudosäuren, *ibid.* 32, 3101 [1899].

<sup>2)</sup> J. L. Heinke, diese Berichte 31, 1395 [1898].

Trinitrobenzol reagirt mit vier Molekülen Diazomethan, von denen ein Molekül addirt wird, während die drei anderen ihren Stickstoff abgeben,  $C_6H_3N_3O_6 + 4CH_2N_2 = C_{10}H_{11}N_5O_6 + 3N_2$ . Trinitrotoluol und die anderen oben genannten Trinitrokörper reagiren mit drei Molekülen Diazomethan, von welchen ebenfalls eines addirt wird, während die beiden anderen ihren Stickstoff abgeben,  $CH_3.C_6H_2N_3O_6 + 3CH_2N_2 = CH_3.C_{10}H_{10}N_5O_6 + 2N_2$ . Die drei Nitrogruppen scheinen an der Reaction Theil zu nehmen; denn die resultirenden Producte zeigen nicht mehr das Verhalten von Nitrokörpern, geben die Liebermannsche Reaction und spalten unter dem Einfluss von Säuren salpetrige Säure ab.

Heinke hatte bei Behandlung von Pikrylacetat mit Diazomethan zwei Verbindungen erhalten: Pyrazolindimethylenpikrylacetat und als Nebenproduct Trimethylenpikrylacetat. v. Pechmann<sup>1)</sup> untersuchte diese Producte später eingehender.

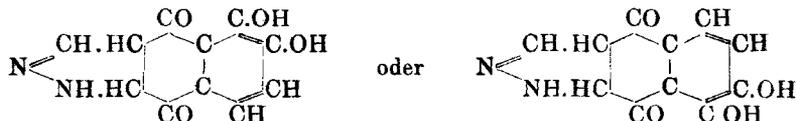
Das Pyrazolindimethylenpikrylacetat giebt bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure quantitativ 4.5-Pyrazoldicarbonsäure. Daraus folgt, dass die der Oxydation unterworfenen Verbindungen einen Pyrazolring enthalten und das addirte eine Molekül Diazomethan sich an eine Doppelbindung des Benzolringes, des Pikrylacetats, angelagert haben muss. Die Verbindung scheint nur mehr eine Nitrogruppe zu enthalten, welche mit einem, wahrscheinlich benachbarten Wasserstoffatom äusserst leicht als salpetrige Säure austritt. Die beiden anderen Nitrogruppen müssen daher mit Diazomethan reagirt haben, in welcher Weise, ist noch nicht aufgeklärt. Das Trimethylenpikrylacetat enthält drei  $CH_2$  mehr als Pikrylacetat, spaltet ebenfalls leicht salpetrige Säure ab und liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure nicht Pyrazoldicarbonsäure, sondern nur Oxalsäure. Da nach E. Buchner Pyrazolinabkömmlinge unter Stickstoffabspaltung in Trimethylen-derivate übergehen, so nimmt v. Pechmann an, dass bei der Bildung des Trimethylenpikrylacetats, welches zwei Atome Stickstoff weniger enthält als das Pyrazolinderivat, ein analoger Vorgang stattgefunden hat, und dass Ersteres an Stelle des Pyrazolringes einen Trimethylenring enthält.



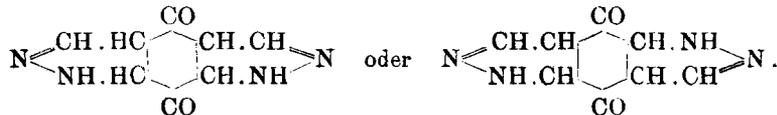
<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 33, 627 [1900].

Die Constitution der Gruppen ( $\text{NO}_2\text{CH}_2$ ) ist noch unbekannt. Beim Erwärmen dieser Verbindungen entsteht Hydroxylamin.

Aufschluss über die Reaction<sup>1)</sup> zwischen Diazomethan und Parachinonen brachte die Untersuchung des Productes, welches aus Diazomethan und der Diacetylverbindung des Naphtazarins entsteht. Durch Oxydation dieses Condensationsproductes mit Permanganat oder mit Salpetersäure bildete sich die bisher noch unbekannte 4.5-Pyrazolidicarbonensäure, welche v. Pechmann auch durch Oxydation und Verseifung des 4.5-Pyrazolindicarbonsäureesters (aus Fumarsäureester und Diazomethan) gewinnen konnte. v. Pechmann nimmt daher in dem Product der Condensation von Naphtazarin mit Diazomethan einen präformirten Pyrazolring an. An Fumarsäureester addirt sich das Diazomethan unter Bildung einer Verbindung, welche sich sehr rasch in das Pyrazolinderivat umlagert. In derselben Weise lagert sich Diazomethan an das Chinon, an die zwischen zwei Ketogruppen befindliche Kohlenstoffdoppelbindung an und bildet zunächst unbeständige Diazoverbindungen, welche langsam und allmählich in die beständigeren Pyrazolderivate übergehen. Die Verbindung aus Naphtazarin formulirt v. Pechmann in folgender Weise:



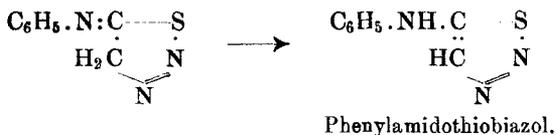
Das  $\alpha$ -Naphtochinon vereinigt sich mit einem Molekül Diazomethan zu einem analog gebauten Product. An das Chinon lagern sich zwei Moleküle Diazomethan an. Das Condensationsproduct enthält zwei durch Metalle, Alkyle und Acyle vertretbare Wasserstoffatome und ferner zwei Ketogruppen, wie aus der Bildung eines Di-Phenylhydrazons hervorgeht. Dasselbe ist ausserordentlich beständig gegen Permanganat, Schwefelsäure und Salpetersäure. Aus der Constitution des obigen Naphtazarinderivats schliesst v. Pechmann auf die folgende Structur des Condensationsproductes vom Chinon mit Diazomethan:



Dasselbe wäre also als Diketobenzodisdihydropyrazol zu bezeichnen. Die Träger der sauren Eigenschaften sind die Imidogruppen, welche auch Alkyl und Acyl aufnehmen. Das  $\beta$ -Naphtochinon bildet mit Diazomethan ein zähflüssiges Oel.

<sup>1)</sup> v. Pechmann und E. Seel, diese Berichte 32, 2292 [1899].

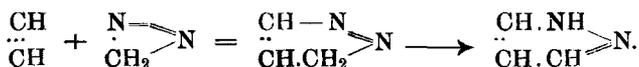
Mit Phenylsenföl vereinigt sich Diazomethan in ätherischer Lösung bei längerem Stehen zu gut krystallisiertem Phenylamidothiazol<sup>1)</sup>, dessen Bildung wahrscheinlich diejenige eines sich umlagernden Zwischenproducts vorausgeht:



Eine solche Umlagerung steht im Einklang sowohl mit ähnlichen Erfahrungen bei den Pyrazolsynthesen mittels Diazomethan oder Diazoessigester, als auch mit dem Verhalten des Endproducts. Die Verbindung besitzt weder basische noch saure Eigenschaften, entwickelt, mit sauren Reductionsmitteln behandelt, schon in der Kälte Schwefelwasserstoff, giebt in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Salzsäure ein krystallisiertes Nitrosamin und bildet ferner eine Acetyl- und Benzoyl-Verbindung, welch' Letztere bei Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure in Alkohol Benzanilid liefert.

Schliesslich studirte v. Pechmann noch das Verhalten des Diazomethans gegen Acetylen und gegen einige ungesättigte Säuren.

Ebenso, wie sich nach Buchner<sup>2)</sup> Diazoessigester an Acetylen-dicarbonssäureester anlagert unter Bildung des Pyrazoltricarbonsäureesters, so vereinigt<sup>3)</sup> sich auch Acetylen mit Diazomethan (in ätherischer Lösung), wenn auch nur langsam, zu dem von Buchner entdeckten Pyrazol.



Ebenso, wie E. Buchner<sup>4)</sup> durch Addition von Diazoessigester an Malein- und Fumar-Säureester identische Pyrazolintricarbonsäureester erhielt, so entsteht nach v. Pechmann<sup>5)</sup> aus jenen beiden stereoisomeren Säureestern mittels Diazomethan ein und derselbe Pyrazolin-4.5-dicarbonssäureester.

Die Verschiedenheit der beiden Crotonsäuren hat J. Wislicenus bekanntlich ebenfalls als Stereoisomerie aufgefasst. Die Ester beider

<sup>1)</sup> v. Pechmann und Nold, diese Berichte 29, 2588 [1896].

<sup>2)</sup> E. Buchner, diese Berichte 22, 2165 [1889]; Ann. d. Chem. 273, 225 [1893].

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 31, 2905 [1898].

<sup>4)</sup> E. Buchner, Ann. d. Chem. 273, 245 und 284, 219.

<sup>5)</sup> v. Pechmann und E. Burkard, diese Berichte 33, 3590, Fussnote [1900].

Säuren geben nun mit Diazomethan Methylpyrazolincarbonsäureester, welche sich wegen ihrer wenig charakteristischen Eigenschaften zwar nicht unter einander identificiren, sich aber durch Oxydation in die Ester derselben Methylpyrazolcarbonsäure überführen liessen. Hieraus folgt ebenfalls die Structuridentität der beiden Crotonsäuren. Da diese Methylpyrazolcarbonsäure bei der Destillation mit Natronkalk eine von dem bekannten 3(5)-Methylpyrazol verschiedene, isomere Verbindung gab, so muss demselben die Constitution des 4-Methylpyrazols zukommen und in dem durch Anlagerung von Diazomethan an die beiden Crotonsäureester gebildeten Product muss dann die Methylgruppe in Stellung 4, das Carboxyl in Stellung 5 sich befinden.

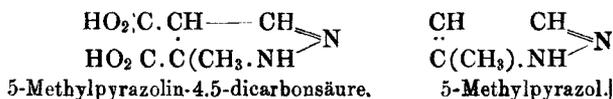


v. Pechmann und E. Burkard<sup>1)</sup> erhielten aus Acrylsäure-Methylester und aus Zimmtsäure-Methylester einerseits und Diazomethan andererseits die Ester der Pyrazolin-3(5)-carbonsäure und der 4-Phenylpyrazolin-3(5)-carbonsäure:



»Daraus folgt, dass das Kohlenstoffatom des Diazomethans sich, wie bei den Crotonsäuren, mit dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom der ungesättigten Säure verbunden hat. Die von E. Buchner ausgeführten Additionen von Diazoessigester an Acrylsäure<sup>2)</sup> und Zimmtsäure<sup>3)</sup> verlaufen nach derselben Regel.«

Ebenso, wie die Malein- und Fumar-Säureester liefern auch die Ester der Citraconsäure und Mesaconsäure<sup>4)</sup> mit Diazomethan structuridentische Additionsproducte. Aus Citracon- und Mesacon-Säureester entsteht nur ein einziges Product, welches sich zu 3(5)-Methylpyrazol abbauen lässt und daher 5-Methylpyrazolin-4.5-dicarbonsäure sein muss. Durch Oxydation (mit Brom etc.) wurde diese Säure unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure in 3(5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure übergeführt.



<sup>1)</sup> v. Pechmann und E. Burkard, diese Berichte 33, 3594 [1900].

<sup>2)</sup> E. Buchner, Ann. d. Chem. 277, 233.

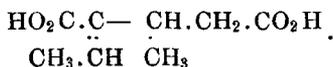
<sup>3)</sup> E. Buchner, diese Berichte 26, 259 [1893] und L. Knorr, ibid. 28, 688 [1895].

<sup>4)</sup> v. Pechmann und E. Burkard, ibid. 33, 3597 [1900].

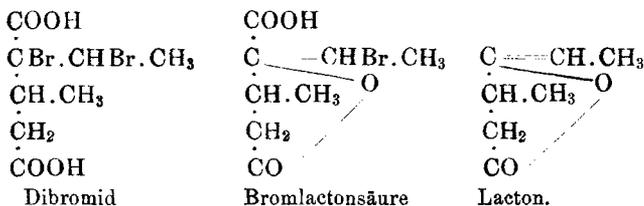
*Polymerisation ungesättigter Säuren.*

Bei dem Versuch, die Oxymethylenglutaconsäure durch Condensation von Glutaconsäureester mit Ameisensäureester mittelst Natriumalkoholat darzustellen, erhielt v. Pechmann<sup>1)</sup> statt der gesuchten Verbindung den Ester einer krystallisirten Säure, welche durch Vereinigung zweier Moleküle Glutaconsäureester (und nachherige Verseifung) entstanden war, und welche v. Pechmann daher als »Diglutaconsäure« bezeichnete.

Ebenso, wie Glutaconsäureester, polymerisiren sich auch unter dem Einfluss von Natriumalkoholat Crotonsäure-<sup>2)</sup> und Aconitsäure-Ester zu Estern der zweibasischen Dicrotonsäure und der sechsbasischen Diaconitsäure. Zimmtsäureester wurde unter den gleichen Bedingungen nicht verändert. Während Diglutaconsäure und Diaconitsäure als gesättigte, cyclische Verbindungen aufgefasst werden müssen, ist die Dicrotonsäure eine ungesättigte, aliphatische Säure von der Constitutionsformel:



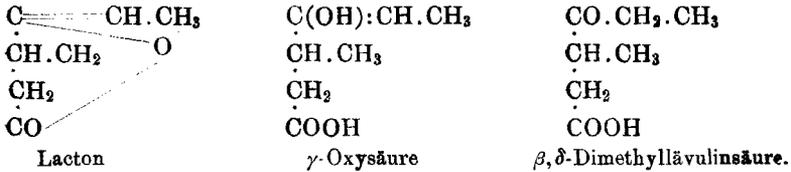
In Sodalösung wird die Dicrotonsäure durch Permanganat oxydirt zu Aldehyd resp. Essigsäure (nicht aber zu Oxalsäure) und zu Methylbernsteinsäure. Die Dicrotonsäure wurde durch Titration, Bildung eines Dimethylesters und eines Anhydrids als zweibasische Säure erkannt; sie ist also eine  $\alpha$ -Aethyliden- $\beta$ -methylglutarsäure. Damit stimmt auch ihr Verhalten gegen Brom und Bromwasserstoff. »Die Dicrotonsäure addirt zwei Atome Brom. Das Dibromid konnte nicht rein erhalten werden, weil es äusserst leicht in Bromwasserstoff und eine bromhaltige, einbasische Lactonsäure zerfällt, deren Natriumsalz beim Erwärmen seiner Lösung in Bromnatrium, Kohlendioxyd und ein Lacton gespalten wird. Da letztere Eigenschaft für  $\beta$ -gebromte Säuren charakteristisch ist, so wird die Lactonsäure das Bromatom in  $\beta$ -Stellung zum Carboxyl und ferner einen  $\gamma$ -Lactonring enthalten, wie folgende Formeln veranschaulichen«:



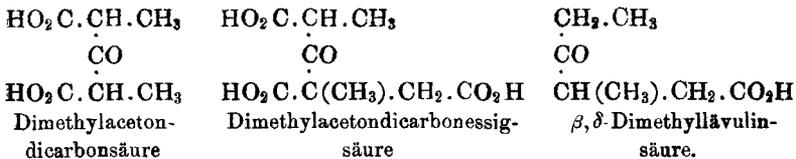
<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 32, 2301 [1899].

<sup>2)</sup> v. Pechmann, Ueber »Dicrotonsäure«, diese Berichte 33, 3323 [1900].

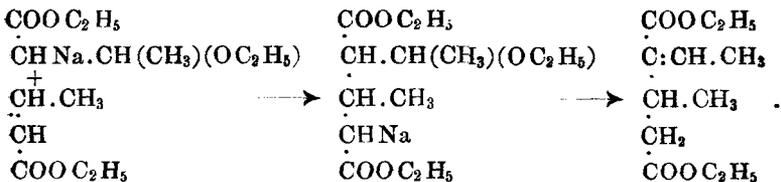
»Das  $\gamma$ -Lacton wird beim Kochen mit Soda oder Barytwasser langsam gelöst und geht dabei unter Wasseraufnahme in eine ungesättigte  $\gamma$ -Oxysäure über, welche sich in eine  $\gamma$ -Ketosäure,  $\beta, \delta$ -Dimethylävlinsäure, umlagert.«



Die so entstehende  $\beta, \delta$ -Dimethylävlinsäure konnte v. Pechmann synthetisch darstellen. »Lässt man auf die Natriumverbindung des  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethylacetondicarbonensäureesters Bromessigester einwirken, so erhält man einen Dimethylacetondicarbonessigsäureäthylester, welcher nach der Verseifung unter Verlust der zwei von der Acetondicarbonensäure stammenden Carboxylgruppen  $\beta, \delta$ -Dimethylävlinsäure liefert.«



Ueber den Mechanismus der Bildung von Dicrotonsäure aus Crotonsäure hat v. Pechmann folgende Vermuthung geäußert: Purdie und Marshall erhielten aus Crotonsäureester und Natrium in Alkohol  $\beta$ -Aethoxybuttersäureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , welchen v. Pechmann aber vergebens mit Crotonsäureester unter Abspaltung von Alkohol zu verketteten suchte. Möglicherweise bildet sich aber bei der Einwirkung des alkoholfreien Natriumalkoholats auf Crotonsäureester in absolutem Aether die Natriumverbindung des Aethoxybuttersäureesters,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , welche sich dann an ein zweites Molekül Crotonsäureester anlagert. »Diese Reaction wäre das Analogon der Addition z. B. von Natriummalonsäureester an ungesättigte Säuren. Das Additionsproduct könnte dann durch Austausch des Metalls gegen Wasserstoff und unter Abspaltung von Alkohol in Dicrotonsäureester übergehen.«



Ausser Dicrotonsäureester entstehen bei der Polymerisation des Crotonsäureesters mittels Natriumalkoholat auch die Ester einer noch nicht genauer untersuchten Isodicrotonsäure und einer trimolekularen<sup>1)</sup> Crotonsäure. Es sei noch erwähnt, dass gleichzeitig und unabhängig von v. Pechmann A. Michael<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Natriumdraht auf Crotonsäureester in trockenem Aether ebenfalls den Dicrotonsäureester erhalten und denselben mit alkoholischem Kali zur Dicrotonsäure verseift hat. Die Angaben beider Forscher stimmen im Wesentlichen überein.

v. Pechmann und O. Röhm<sup>3)</sup> haben aus Acrylsäuremethyl-ester<sup>4)</sup> durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriummethylat in trockenem Aether einen di- und in überwiegender Menge einen tri-molekularen Acrylsäureester erhalten. Die Diacrylsäure ist als  $\alpha$ -Methylenglutar-

säure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aufzufassen. Denn sie liefert bei

Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure und bildet mit Bromwasserstoff ein Hydrobromid, welches sich durch Reduction mit Natriumamalgam in  $\alpha$ -Methylglutarsäure überführen lässt. Die Bildung der  $\alpha$ -Methylglutarsäure findet nach demselben Mechanismus statt, wie die der Dicrotonsäure.

Schliesslich seien noch drei kleine Arbeiten von v. Pechmann kurz erwähnt. In der ersten berichtet er über die beim Erhitzen erfolgende Spaltung des Benzenylimidchlorids<sup>5)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$ , in Chlormethyl und Benzonitril resp. Kyaphenin. Die beiden anderen Arbeiten hat v. Pechmann in Gemeinschaft mit L. Vanino ausgeführt. Die Eine betrifft die Darstellung des Benzoylurethans<sup>6)</sup> durch Erwärmen von äquimolekularen Mengen Benzoylchlorid und Urethan bei Gegenwart von Pyridin; dabei tritt stets Benzoylallophansäureester als Nebenproduct auf. In der anderen Mittheilung wird über die Darstellung von Acylsuperoxyden<sup>7)</sup> berichtet. v. Pechmann und Vanino erhielten diese Verbindungen durch Schütteln von organischen Säurechloriden mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd, oder mit

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 34, 427, Fussnote [1901].

<sup>2)</sup> Michael, diese Berichte 33, 3731 [1900].

<sup>3)</sup> v. Pechmann u. Röhm, diese Berichte 34, 427 [1901].

<sup>4)</sup> Röhm, diese Berichte 34, 573 [1901].

<sup>5)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 33, 611 [1900].

<sup>6)</sup> v. Pechmann u. Vanino, diese Berichte 27, 1888 [1894].

<sup>7)</sup> v. Pechmann u. Vanino, diese Berichte 27, 1510 [1894]; vergl. auch L. Vanino u. E. Thiele, diese Berichte 29, 1724 [1896]; L. Vanino, diese Berichte 30, 2003 [1897].

Natriumsuperoxyhydrat und Wasser oder Natriumacetatlösung. So gewannen sie das schon von Brodie entdeckte Benzoylsuperoxyd und ferner das in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Phtalylsuperoxyd,  $C_6H_4O_4$  ( $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO.OO.OC \\ CO.OO.OC \end{smallmatrix} > C_6H_4 ?$ ), welche nach der Nomenclatur von v. Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> als Benzoperoxyd und Phtalperoxyd zu bezeichnen sind. In Letzterem liess sich der Superoxydsauerstoff quantitativ durch Titration mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür bestimmen. v. Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> stellten [später noch zwei andere Phtalsäurederivate des Wasserstoffsuperoxyds (Hydroperoxyds) dar. Die Phtalmonopersäure,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO.OOH \\ CO_2H \end{smallmatrix} >$ , und die Peroxydphthalsäure,  $[C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO.OO.OC \\ CO_2H HO_2C \end{smallmatrix} > C_6H_4]$ , durch Schüttern von Phtalsäureanhydrid mit einer alkalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

Zum Schluss möchte ich meinem hiesigen Kollegen, Hrn. Privatdocenten Dr. Walter Dieckmann, auch an dieser Stelle herzlichst dafür danken, dass er den wissenschaftlichen Theil dieser Biographie einer sorgfältigen Durchsicht unterworfen und mich auf einige Unterlassungssünden aufmerksam gemacht hat.

München, 22. December 1903.

*Wilhelm Koenigs.*

<sup>1)</sup> Baeyer u. Villiger, diese Berichte 33, 2481 [1900].

<sup>2)</sup> Baeyer u. Villiger, diese Berichte 34, 762 [1901].