

Ueber die Constitution einiger sogenannten gemischten Azoverbindungen.

von *Francis R. Japp* und *Felix Klingemann*.

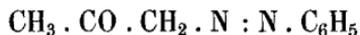
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Normal School of Science, London.]

(Eingelaufen den 18. Mai 1888.)

Erster Theil. Einleitung und theoretische Betrachtungen.

Vor ungefähr drei bis vier Jahren erwähnte Herr Dr. Ludwig Landsberg dem einen von uns gegenüber, dafs er durch Einwirkung von Natriummethylat und Methyljodid auf Benzolazoaceton *) eine farblose, schwach basische Substanz vom Schmelzpunkt 64° erhalten habe, die er jedoch nicht näher untersuchte. Da Herr Landsberg die Erforschung dieser Verbindung selbst nicht weiterführen wollte, hatte er die Güte, uns die Bearbeitung dieser Reaction zu überlassen.

Wie zu erwarten war die Verbindung aus dem Benzolazoaceton durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch Methyl entstanden. Gingen wir von der bis jetzt gebräuchlichen Formel für Benzolazoaceton

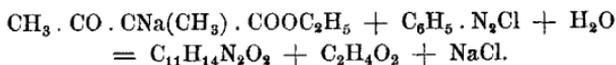


aus, so mußten wir annehmen, dafs die Methylgruppe ein Wasserstoffatom der Methylengruppe ersetzt habe, — eine Annahme, die wir auch in einer vorläufigen Mittheilung aus-

*) Das zuerst von v. Richter und Münzer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1928) beschriebene Benzolazoaceton ist unabhängig von diesen Forschern im chemischen Laboratorium der „Normal School of Science“ ungefähr zu derselben Zeit von Landsberg entdeckt worden; nach dem Erscheinen von v. Richter's und Münzer's Mittheilung wurde die Untersuchung aufgegeben.

drückten *). Durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzolazoaceton erhielten wir ein Acetylderivat, dem wir eine analoge Zusammensetzung zu Grunde legten **). In der vorliegenden Abhandlung werden wir zeigen, daß die oben erwähnte Formel für das Benzolazoaceton seine Zusammensetzung nicht in der richtigen Weise ausdrückt, und daß infolgedessen die Formeln, die wir den beiden eben erwähnten Abkömmlingen beilegten, in entsprechender Weise verändert werden müssen.

Da die Ausbeute des durch die Reaction Landsbergs zu erhaltenden Methylderivats sehr gering war ***) , versuchten wir die Verbindung aus der Benzolazomethylacetessigsäure durch Kohlendioxydabspaltung darzustellen ; diese Darstellungsweise würde ja dann auch zu gleicher Zeit die Zusammensetzung des Methylderivats bewiesen haben. Den Benzolazomethylacetessigsäureäthylester hofften wir durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Natriummethylacetessigester zu erhalten ; die Reaction wäre dann analog der von V. Meyer beschriebenen Darstellung des Benzolazoacetessigesters aus Natriumacetessigester und Diazobenzolsalzen †). Nun fanden wir aber , daß die Azobenzolgruppe in das Molecul des Methylacetessigesters nur unter gleichzeitiger Verdrängung der Acetylgruppe eingeführt werden konnte :



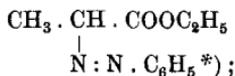
Dem so erhaltenen Ester schrieben wir zuerst folgende Constitutionsformel zu :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3398.

**) a. a. O.

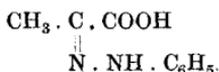
***) Eine Darstellungsweise, welche ziemlich günstige Resultate liefert, wird später beschrieben werden.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 2075.



wir hielten ihn für den Aethylester der Benzol- α -azopropionsäure, — den ersten Repräsentanten einer neuen Klasse von Benzolazofettsäuren. Die Säure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ wurde durch Verseifung erhalten; da wir eine neue Klasse von Verbindungen vor uns zu haben glaubten, stellten wir noch eine Reihe von homologen Estern und Säuren dar.

Die vermeintliche Benzolazopropionsäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ lieferte bei Behandlung mit Natriumamalgam *Benzolhydrazopropionsäure* $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, welche sich als identisch mit der Phenylhydrazinpropionsäure von E. Fischer und Jourdan **) herstellte; diese Uebereinstimmung haben wir leider zur Zeit unserer ersten Mittheilungen ***) über diesen Gegenstand übersehen. Fischer und Jourdan erhielten ihre Säure durch Reduction von Phenylhydrazonbrenztraubensäure †).



Bei Vergleichung unserer „Benzolazopropionsäure“ mit Phenylhydrazonbrenztraubensäure fanden wir, dafs auch diese beiden Säuren identisch waren. Es mußte nun also festgestellt werden, ob die Säure die Zusammensetzung eines Hydrazons hatte, wie Fischer und Jourdan annahmen und wie durch ihre Bildungsweise aus Brenztraubensäure und Phenylhydrazin angezeigt war, oder ob sie eine Azoverbindung war, wie wir bis dahin angenommen hatten. Für die

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2942.

) Dasselbst **16, 2244.

***) Dasselbst **20**, 2943 und 3284.

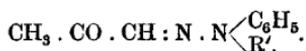
†) Bei der Nomenclatur der Verbindungen, die man durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Carbonylverbindungen erhält, befolgen wir die vor Kurzem veröffentlichten Vorschläge von Emil Fischer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 984).

Hydrazonformel spräche nach unserer Meinung der Umstand, dafs in der von uns entdeckten Reaction das Diazosalz Natrium und Acetyl zugleich aus dem Molecul des Natrium-methylacetessigesters verdrängt, und so zur Bildung der zweiwerthigen Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ führt; — andererseits spräche die Möglichkeit der Rückbildung der Säure durch die Einwirkung von ammoniakalischer Kupferlösung auf Benzolhydrazopropionsäure, wie Fischer und Jordan beobachtet haben, eher für die Zusammensetzung einer Azoverbindung. Wir hatten also, worauf wir damals aufmerksam machten, eine Aufgabe derselben Art vor uns, wie die Unterscheidung zwischen einer Nitroso- und einer Isonitrosoverbindung *).

Nun trat natürlich auch die Frage an uns heran, ob Benzolazoacetone selbst eine Azoverbindung oder ein Hydrazon sei, eine Frage, welche wahrscheinlich durch das Studium der vermittelst der Landsberg'schen Reaction zu erhaltenen Alkylderivate in einfacher Weise gelöst werden konnte. Ist das Benzolazoacetone ein Azokörper, so müssen seine Alkylderivate die Formel



haben, ist es dagegen ein Hydrazon (ein Abkömmling des Brenztraubenaldehyds), so würde das Alkyl wahrscheinlich an den Stickstoff treten :



Bei der Einwirkung von nascentem Wasserstoff müfste ein nach der ersten Formel zusammengesetztes Alkylderivat Anilin liefern, während ein der zweiten Formel entsprechendes Alkylderivat ein Alkylanilin liefern müfste. In beiden Fällen würde die andere Hälfte des Moleculs wahrscheinlich ein Keton liefern. Die Art, in welcher wir die Lösung des Problems

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3285.

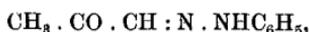
bewerkstelligten, war demnach derjenigen analog, die V. Meyer und Ceresole bei der Erforschung der Constitution der Isonitrosoverbindungen befolgten *). Wir zogen vor, an Stelle einer Alkylgruppe die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{CCOH}$ in das Molecul des Benzolazoacetons einzuführen, da das so zu erhaltende Product bei der Reduction nicht ein Basengmenge, sondern eine Base und eine Säure liefern würde.

Dadurch würde sowohl die Trennung der Producte wesentlich erleichtert werden, als auch würde es, um die Constitution der Verbindung zu erfahren, nur nöthig sein, zwischen Anilin einerseits und Anilidoessigsäure andererseits zu unterscheiden, anstatt zwischen Anilin und einem Alkylanilin.

Benzolazoacetone wurde demgemäß mit Natriumäthylat und Chloressigsäureäthyläther in alkoholischer Lösung erhitzt. Der so erhaltene Ester lieferte bei der Verseifung die erwartete Säure der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$. Diese Säure lieferte bei der Reduction Anilidoessigsäure aber kein Anilin und hatte demgemäß die Formel

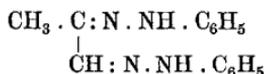


„Benzolazoacetone“ ist also gar keine Azoverbindung, sondern ein Hydrazone der Formel



— ein „Aldehydrazone“ des Brenztraubenaldehyds, um es von dem sich von demselben Körper ableitenden „Ketohydrazone“ **) zu unterscheiden.

Bestätigt wurde diese Ansicht durch die Thatsache, daß Benzolazoacetone mit Phenylhydrazin eine Verbindung



*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 3071.

**) Diese Bezeichnungsweisen sind dem „Aldoxim“ und „Ketoxim“ analog gebildet. „Aldehydrazone“ ist zusammengesetzt aus Aldehydrazone.

liefert, welche ihrerseits identisch ist mit dem von v. Pechmann dargestellten Osazon *) des Brenztraubenaldehyds (Methylglyoxals).

Hiernach scheint es, dafs durch Einwirkung von Diazosalzen auf Acetessigester und seine Analoga oder auf deren Monoalkylderivate *Hydrazone* entstehen. R. Meyer **) hat gezeigt, dafs die aus Diazobenzolchlorid und Malonsäureester zu erhaltende Verbindung identisch ist mit dem Phenylhydrazon des Mesoxalsäureesters; er schliesst aber, im Widerspruch mit uns, dafs das Hydrazon eine Umlagerung in die Azoverbindung erleide ***).

Die zweiwerthige Hydrazongruppe :N.NHC₆H₅ entspricht also der zweiwerthigen Isonitrosogruppe :N.OH. Wie Victor Meyer gezeigt hat, entstehen Isonitrosoverbindungen entweder durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Carbonylverbindungen, oder durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf eine solche Verbindung, die die Gruppe CH₂ oder CHR' mit zwei electronegativen Radicalen verbunden enthält,

*) „Osazon“ ist der von E. Fischer eingeführte Name für die Dihydrzone der α -Dicarbonylverbindungen.

**) Chemikerzeitung 1887, 836.

***) Als wir unsere erste Mittheilung über die Identität unserer „Benzolazopropionsäure“ mit Fischer und Jourdan's Phenylhydrazonbrenztraubensäure veröffentlichten, war uns leider diese vorläufige Mittheilung in der Chemikerzeitung entgangen.

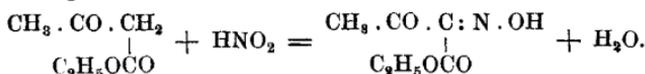
Unsere Ansichten über die Constitution der obigen „gemischten Azoverbindungen“, sowie auch eine kurze Mittheilung der experimentellen Beweise wurden zuerst in den „Proceedings of the chemical society“, 15. Dec. 1887 und etwas später in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3284 und 3398 veröffentlicht.

Herr Victor Meyer gelangte unabhängig von uns zu denselben Schlusfolgerungen, die er noch etwas später in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 11 veröffentlichte. In dieser Mittheilung bespricht er die theoretische Frage sehr eingehend, neues experimentelles Material bringt er aber nicht bei; nur schlägt er verschiedene Versuche vor, von denen wir schon einige in unserer Mittheilung beschrieben hatten.

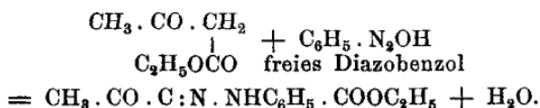
wenn R' ein leicht ersetzbares Radical (Carboxyl oder Acetyl) ist. Ersetzt man nun in diesen Angaben „Hydroxylamin“ durch „Phenylhydrazin“ und „salpetrige Säure“ durch „Diazoverbindung“, so wird dadurch die Bildungsweise der Hydrazone genau wiedergegeben.

Die Analogie zwischen der Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Carbonylverbindungen bedarf keiner weiteren Erläuterung. Die Analogie zwischen der Einwirkung von salpetriger Säure und von Diazoverbindungen auf Acetessigester, Acetessigsäure und deren Alkylderivate wird durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt, in denen, der Einfachheit halber, anstatt der Salze freies Diazobenzol gebraucht ist.

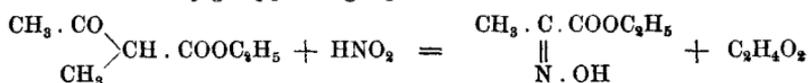
1) Die Reaction mit Acetessigester kann in der folgenden Weise ausgedrückt werden :



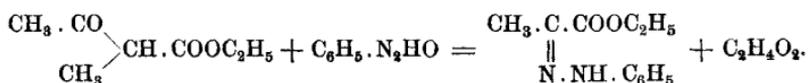
und



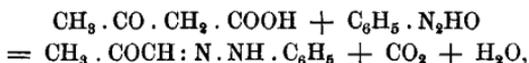
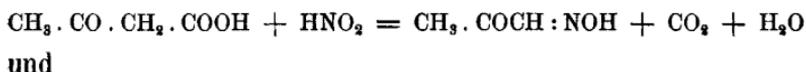
2) Treten monalkylirte Acetessigester in die Reaction, so wird die Acetylgruppe abgespalten :



und



3) Wirkt salpetrige Säure anstatt auf den Ester auf freie Acetessigsäure oder auf deren Alkylderivate ein, so wird die Carboxylgruppe abgespalten, und es entstehen Isonitrosoke-tone. Wir finden, dafs auch in diesem Falle Diazobenzol in derselben Weise reagirt. So liefert Acetessigsäure :

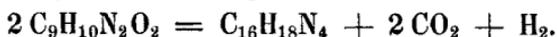


während Methylacetessigsäure mit Diazobenzol die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ liefert; dies ist das Monohydrazon des Diacetyls, das von v. Pechmann schon direct aus Diacetyl und Phenylhydrazin erhalten worden ist. Aethylacetessigsäure liefert die entsprechende Verbindung der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$.

Die sogenannten Azoketone sind somit die Monohydrate der α -Dicarbonylverbindungen. Im Laufe der vorliegenden Untersuchung entdeckten wir ferner die folgende eigenthümliche Bildungsweise der Osazone.

Erhitzt man Phenylhydrazonbrenztraubensäure auf 180 bis 190° bis kein Gas mehr entwickelt wird, so erhält man neben öligen Substanzen einen krystallinischen Körper der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$ *).

Diesen Körper fanden wir später identisch mit dem seitdem von v. Pechmann dargestellten Osazon des Diacetyls. Seine Bildung aus Phenylhydrazonbrenztraubensäure läßt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken :



Wir glauben aber, daß es in der That das Product einer secundären Reaction ist. E. Fischer und Jourdan haben gezeigt, daß Phenylhydrazonbrenztraubensäure beim Erhitzen eine Spaltung in Kohlendioxyd und Aldehydrazon (Aethylidenphenylhydrazin) erleidet :

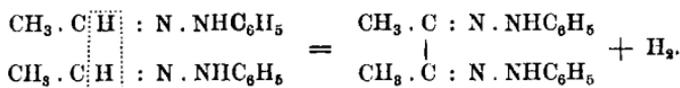


Diese Reaction ist wirklich die Hauptreaction; die ölige Substanz, die wir erhielten, bestand fast ganz aus Aldehydrazon, und nur wenig Osazon war gebildet.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2943.

Wir erhitzen deshalb Aldehydrazon auf 180 bis 190° und fanden, dafs hierbei in der That das Osazon des Diacetyls entsteht.

Die folgende Gleichung bringt diese Reaction zum Ausdruck:



Zweiter Theil. Beschreibung der experimentellen Resultate.

1) Einführung einwerthiger Radicale in das Molecul des Brenztraubenaldehydrazons („Benzolazoacetons“).

Das Brenztraubenaldehydrazon (um der Verbindung den Namen zu geben, der ihr nach den vorliegenden Versuchen zukommt) wurde nach der von v. Richter und Münzer *) angegebenen, aber von uns etwas veränderten Methode dargestellt. Das durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Natriumacetessigester erhaltene Rohproduct wurde durch einige Minuten lang dauerndes Erwärmen mit alkoholischer Aetznatronlösung verseift. Anstatt aber nun die Spaltung des Esters in Brenztraubenaldehydrazon und Natriumcarbonat durch längeres Erhitzen mit der alkoholischen Alkalilösung zu vollenden, setzten wir ziemlich verdünnte Salzsäure hinzu, so dafs die organische Säure zum Theil gefällt wurde, brachten durch Zugabe einer concentrirten Sodalösung diesen Niederschlag wieder in Lösung und erwärmten die so erhaltene klare Flüssigkeit mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade. Auf diese Weise wurde das Brenztraubenaldehydrazon vor der zersetzenden Wirkung des Aetznatrons geschützt und in viel reinerem Zustande erhalten. Aus der heifsen Lösung schied es sich in grofsen Tafeln aus; diese wurden abfiltrirt

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1928.

und die Lösung wurde dann weiter erhitzt, bis keine Abscheidung von Krystallen mehr bemerkbar war. Die letzten Krystallisationen waren weniger rein.

Die Verbindung läßt sich am besten durch Umkrystallisiren aus heifsem Benzol oder Methylalkohol reinigen. Was ihre physikalischen Eigenschaften angeht, so haben wir den Beobachtungen von v. Richter und Münzer nichts hinzuzufügen.

Wir haben diese Methode so genau beschrieben, weil das in dieser Arbeit zur Verwendung gekommene Material ausschliesslich danach dargestellt ist; später werden wir jedoch eine Methode beschreiben, nach der sich die Verbindung ungleich leichter darstellen läßt, nämlich durch die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf freie Acetessigsäure.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Brenztraubenaldehydrazon. — Brenztraubenaldehydrazon wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang gekocht; hierauf wurde die Lösung in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Oel wurde in kurzer Zeit fest und krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther wurde die Verbindung in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 93° erhalten. Aus Benzol scheidet sich die Verbindung in großen, schön ausgebildeten, scheinbar quadratischen Krystallen ab. Die Analysen stimmen zur Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$.

1. 0,2150 g gaben 0,5105 CO_2 und 0,1151 H_2O .
2. 0,2265 g " 0,5375 " " 0,1202 "
3. 0,1110 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, das bei $19,5^{\circ}$ unter einem Barometerdruck von 459 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trockenen Stickstoffs bei $19,5^{\circ}$ unter einem Barometerdruck von 484 mm *).

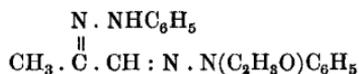
*) Die Stickstoffbestimmung geschah stets nach der Methode von Frankland und Armstrong. Die Gase wurden im Apparat von Frankland und Ward gemessen.

| | Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_2$ | Gefunden | | |
|---|---------------------------------------|----------|-------|-------|
| | | 1. | 2. | 3. |
| C | 64,70 | 64,76 | 64,72 | — |
| H | 5,88 | 5,94 | 5,89 | — |
| N | 13,73 | — | — | 14,05 |
| O | 15,69 | — | — | — |
| | 100,00. | | | |

Die Verbindung ist demnach *Acetylbrenztraubenaldehyddrazon* :



Zur Zeit, als wir die Verbindung zuerst erhielten, glaubten wir, die Acetylgruppe habe ein Wasserstoffatom in der Methylengruppe des „Benzolazoacetons“ ersetzt, und wir hielten sie demnach für ein Diketon. Wir erhitzen deshalb die Verbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, aber selbst bei 200° waren wir nicht im Stande, mehr wie eine Hydrazongruppe in das Molecul einzuführen. Das Phenylhydrazon, dem in Wirklichkeit die Formel :



zukommt, krystallisirt in blafsgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 229°; es ist in heißem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich.

0,1013 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches trocken bei 15,5° und unter einem Barometerdruck von 548 mm gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trockenem Stickstoffs bei 15,5° und unter einem Barometerdruck von 543 mm.

| | Berechnet für $C_{17}H_{18}N_4O$ | Gefunden |
|---|-------------------------------------|----------|
| N | 19,04 | 19,06. |

Einwirkung von Methyljodid auf Brenztraubenaldehyddrazon. — Durch Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung gleicher Molecul von Brenztraubenaldehyddrazon, Natrium-

methylat und Methyljodid konnte nur ein geringer Theil des Brenztraubenaldehydrazons in sein Methylderivat übergeführt werden, weil das Natriummethylat zum größten Theil mit dem Methyljodid so reagirt, als ob gar kein Brenztraubenaldehydrazon gegenwärtig wäre. Wir versuchten dann, ob wir bessere Resultate erzielen könnten, wenn wir das Verhältniß des Methyljodids und des Natriummethylats vergrößerten, aber ohne Erfolg. Durch folgende geringe Abänderung im Verfahren jedoch, wodurch die Anwesenheit einer größeren Menge von Natriummethylat während des Verlaufs der Reaction vermieden wird, wurde eine vorzügliche Ausbeute erzielt.

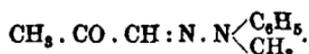
Eine Lösung von Brenztraubenaldehydrazon mit Methyljodid (Moleculverhältniß 1 : 4) in Methylalkohol wurde am Rückfluschkühler zum Sieden gebracht. Eine Lösung von Natrium (4 Theile) in Methylalkohol wurde tropfenweise zu der siedenden Flüssigkeit hinzugefügt, so daß die Reaction mehrere Stunden in Anspruch nahm. Nachdem die gesammte Menge des Methylats hinzugefügt war, wurde die Lösung noch kurze Zeit im Sieden gehalten und dann in viel Wasser gegossen. Das Product schied sich als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ab. Die durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigte Substanz stellte farblose flache Nadeln vom Schmelzpunkt 64° dar, die in Alkohol, Aether und Benzol überaus leicht, in Petroläther weniger leicht löslich sind. Sie ist eine schwache Base und löst sich in concentrirter Salzsäure auf, wird aber schon durch Wasser wieder gefällt.

Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_{12}N_2O$.

1. 0,2180 g gaben 0,5450 CO_2 und 0,1344 H_2O .
2. 0,2039 g " 0,5098 " " 0,1260 "
3. 0,1088 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm Stickstoff, welcher bei $18,2^{\circ}$ unter einem Barometerdruck von 500 mm trocken gemessen wurde. Stickoxyd war nicht vorhanden.

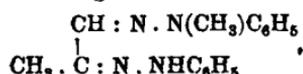
| | Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O$ | Gefunden | | |
|---|-------------------------------------|----------|-------|-------|
| | | 1. | 2. | 3. |
| C | 68,18 | 68,18 | 68,18 | — |
| H | 6,82 | 6,85 | 6,86 | — |
| N | 15,91 | — | — | 16,12 |
| O | 9,09 | — | — | — |
| | 100,00. | | | |

Die Verbindung hat die Constitution :



Dafs die Methylgruppe nicht an Kohlenstoff haftenden Wasserstoff ersetzt hat, ergibt sich aus ihrer Nichtidentität mit dem Hydrazon des Diacetyls (siehe unten).

Mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhitzt, liefert der Körper die Verbindung :



die in schwach gelben Nadeln krystallisirt, bei 151 bis 152° schmilzt, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich ist.

0,0770 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches trocken bei 15,4° unter einem Barometerdruck von 471 mm gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trockenem Stickstoffs bei 15,6° unter einem Barometerdruck von 460 mm.

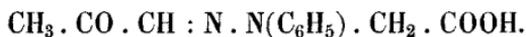
| | Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4$ | Gefunden |
|---|------------------------------------|----------|
| N | 21,05 | 21,4. |

Einwirkung von Aethyljodid auf Brenztraubenaldehydrazon. — Brenztraubenaldehydrazon reagirt in derselben Weise mit Aethyljodid und Natriumäthylat. Die so erhaltene Verbindung $CH_3 \cdot CO \cdot CH : N \cdot N(C_2H_5)C_6H_5$ krystallisirt aus Petroläther in dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 55°. Die röthliche Farbe, die der Verbindung anhaftet, ist unzweifelhaft durch eine Verunreinigung verursacht.

0,1942 g gaben 0,4923 CO_2 und 0,1277 H_2O .

| | Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$ | Gefunden |
|---|-------------------------------------|----------|
| C | 69,47 | 69,13 |
| H | 7,37 | 7,30. |

Einwirkung von Chloressigester auf Brenztraubenaldehydrazon. — Die Einwirkung von Chloressigester auf Brenztraubenaldehydrazon wurde in derselben Weise angestellt, wie bei der Methylverbindung geschildert worden ist. Zu einer alkoholischen Lösung von Brenztraubenaldehydrazon und Chlor-essigester (moleculares Verhältnifs 1 : 4) wurde Natrium (4 Atomtheile) in äthylalkoholischer Lösung tropfenweise hinzugefügt. Der so gebildete Ester wurde sofort mit Aetzkali verseift. Hierauf wurde der grösste Theil des Alkohols abgedampft, die Lösung mit Wasser versetzt und nach dem Erkalten filtrirt. Die mit Salzsäure gefällte neue Säure wurde mit kalter Sodalösung aufgenommen und aus dieser wiederum mit Salzsäure ausgefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wurde die Säure in feinen gelben Nadeln erhalten, die unter Zersetzung bei 161 bis 162° schmolzen. Die Analyse stimmte mit der Formel :



- 0,2128 g gaben 0,4671 CO_2 und 0,1070 H_2O .
- 0,1067 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 16° unter einem Barometerdruck von 405 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trockenen Stickstoffs bei 16° unter einem Barometerdruck von 395 mm.

| | Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_3$ | Gefunden | |
|---|---------------------------------------|----------|--------|
| | | 1. | 2. |
| C | 60,00 | 59,86 | — |
| H | 5,45 | 5,58 | — |
| N | 12,73 | — | 13,25. |

Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf die Säure $C_{11}H_{12}N_2O_3$. — Die Säure wurde in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure reducirt. Nachdem das Zinn mit

Schwefelwasserstoff ausgefällt war, wurde die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen *).

Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Substanz wurde in heißem Wasser aufgenommen, aus dem sie sich beim Abkühlen in kleinen, bräunlich gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 126 bis 127° abschied. Der Schmelzpunkt der Anilidoessigsäure liegt bei 126 bis 127° (P. Meyer). Abgesehen von ihrer bräunlichen Farbe stimmte die Säure in allen ihren Eigenschaften mit einem aus Bromessigsäure und Anilin erhaltenen Präparate überein. Da ihre Menge zu weiterer Reinigung nicht genügte, wurde sie direct der Analyse unterworfen.

0,0926 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 15° unter einem Barometerdruck von 253 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trockenem Stickstoffs bei 15° unter einem Barometerdruck von 246 mm.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|---|----------|
| | $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | |
| N | 9,27 | 9,54. |

Anilidoessigsäure wurde auch durch Reduction mit Natriumamalgam aus der Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ gewonnen. Anilin wurde nicht gebildet, aber ein starker Kettingeruch war bemerkbar. Als wir Isonitrosoaceton mit Natriumamalgam reducirten, trat derselbe Geruch auf.

Die Säure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ wird

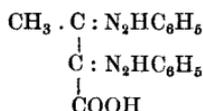
*) Da diese Substanz Anilidoessigsäure war, so möchten wir an dieser Stelle darauf hinweisen, daß Schwebel's Angabe (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 2066), die Säure sei unlöslich in Aether, ungenau ist. Michaelson und Lippmann (diese Annalen **139**, 236), die Entdecker der Säure, sagen: „Sie ist ziemlich löslich in Wasser, weniger löslich in Aether.“ Dies ist richtig. Die Angabe über ihre Unlöslichkeit in Aether ist auch in Beilstein's *Handbuch* übergegangen.

wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbem trockenen Stickstoffs, die bei 18° unter einem Barometerdruck von 550 mm gemessen wurden.

| | Berechnet für | Gefunden |
|--------------|--------------------|----------|
| | $C_{16}H_{14}N_4O$ | |
| N in 100 Th. | 20,14 | 20,06. |

Obgleich Phenylhydrazonacetylglyoxylsäureester als ein Hydrazon anzusehen ist, möchten wir dies von dem in der obigen Reaction aus demselben entstehenden Pyrazolonderivat doch nicht so ohne weiteres behaupten. Es ist nicht unmöglich, dafs bei der Bildung dieser Verbindung die Hydrazongruppe in die Azogruppe verwandelt wird; hierfür würde namentlich die ausgesprochene rothe Farbe von Knorr's Verbindung sprechen *).

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylhydrazonacetylglyoxylsäure. — Erhitzt man Phenylhydrazonacetylglyoxylsäure mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, so scheidet sich fast augenblicklich *Osazonacetylglyoxylsäure*



in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 209° ab. Dieser Körper ist schon von Knorr **) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Rubazonsäure erhalten worden. Knorr fand den Schmelzpunkt der Verbindung bei 212°.

0,1048 g mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbem eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 15,8° unter einem Barometerdruck von 572 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbem trockenen Stickstoffs bei 16° unter einem Barometerdruck von 555 mm.

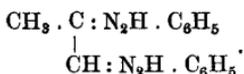
| | Berechnet für | Gefunden |
|---|----------------------|----------|
| | $C_{16}H_{16}N_4O_2$ | |
| N | 18,92 | 19,00. |

*) Vergl. Bernthsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 743.

) Diese Annalen **238, 195.

Mit Essigsäure erhitzt liefert diese Verbindung unter Wasserverlust das oben beschriebene Phenylmethylpyrazolonazobenzol vom Schmelzpunkt 155° *).

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Brenztraubenaldehydrazon. — Brenztraubenaldehydrazon reagiert mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung unter Bildung der Verbindung



Aus heissem Alkohol, in dem es nur schwer löslich ist, scheidet sich das Osazon als gelbliches Krystallpulver ab; der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

0,0889 g mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbem eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 16,2° unter einem Barometerdruck von 561,5 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbem trockenem Stickstoffs bei 16,5° unter einem Barometerdruck von 551 mm.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|--|----------|
| | $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$ | |
| N | 22,2 | 22,08. |

Ist die obige Formel richtig, so muß die Verbindung mit dem Osazon des Brenztraubenaldehyds (Methylglyoxals) identisch sein, welches v. Pechmann durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Brenztraubenaldehyd erhielt und auch durch Erhitzen von Isonitrosoaceton mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung darstellte **). Wir stellten uns deshalb die Verbindung nach der letzteren Methode dar und fanden,

*) Soeben im Begriffe, diese Mittheilung an die „Annalen“ einzusenden, erhalten wir das Aprilheft der Berichte, in welchem Knorr die Bildung des Phenylmethylpyrazolonazobenzols aus dem Osazon der Acetylglyoxyssäure und seine Identität mit dem Phenylhydrazonphenylmethylpyrazolon bespricht (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 1203). Knorr ist der Ansicht, daß der Verbindung die Hydrazoneformel zukommt.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2543.

dafs sie in allen Punkten mit unserer Verbindung übereinstimmt. Beide Präparate geben folgende Farbenreaction :

Sie lösen sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure mit olivengrüner Farbe auf, die bald in schieferblau und nach längerem Stehen in violett umschlägt. Giefst man einen Tropfen der blauen oder violetten Lösung in eine Porcellanschale und haucht darauf, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst grün, dann gelb.

3) *Einwirkung von Diazosalzen auf Monalkylderivate des Acetessigsäureäthylesters : Bildung von Hydrazoneu der α -Keton säuren.*

Methylacetessigester und Diazobenzolchlorid. — Eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid wurde unter Kühlung allmählich zu einer alkoholischen Lösung von Natrium-methylacetessigester im Verhältnifs gleicher Molecule hinzugefügt. Die Flüssigkeit nimmt eine tiefrothe Farbe an ; — gegen Ende der Operation scheidet sich ein dunkelrothes Oel ab. Das Oel wurde mit viel Wasser völlig gefällt ; bei gut geleiteter Reaction erstarrt es nach einiger Zeit und kann auf einem Leinwandfilter gesammelt und gewaschen werden. Erstarrt es nicht freiwillig, so kann man es, nachdem man es im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen hat, durch geeigneten Alkoholzusatz in die feste Form überführen.

Die Substanz wurde mehrmals aus Alkohol und dann aus Petroläther umkrystallisirt und stellte dann gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 117° dar.

Die Analyse führte zur Formel $C_{11}H_{14}N_2O_2$:

- I. 0,2050 g gaben 0,4820 CO_2 und 0,1255 H_2O .
- II. 0,1123 g mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm Stickstoff, der bei $17,6^{\circ}$ unter einem Barometerdruck von 438 mm trocken gemessen wurde. Stickoxyd war nicht vorhanden.

| | Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_2$ | Gefunden | |
|---|---------------------------------------|----------|-------|
| | | I. | II. |
| C | 64,08 | 64,12 | — |
| H | 6,80 | 6,80 | — |
| N | 13,59 | — | 13,70 |
| O | 15,53 | — | — |
| | 100,00. | | |

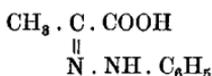
Die Säure konnte leicht durch Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge und Fällen mit Salzsäure erhalten werden. Sie krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln, die bei 185° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die analytischen Daten stimmen zur Formel $C_9H_{10}N_2O_2$:

- I. 0,2202 g gaben 0,4893 CO_2 und 0,1126 H_2O .
 II. 0,1101 g mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm Stickstoff, der bei 23,4° unter einem Barometerdruck von 501 mm trocken gemessen wurde. Stickoxyd war nicht vorhanden.

| | Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$ | Gefunden | |
|---|------------------------------------|----------|-------|
| | | I. | II. |
| C | 60,67 | 60,60 | — |
| H | 5,62 | 5,68 | — |
| N | 15,73 | — | 15,68 |
| O | 17,98 | — | — |
| | 100,00. | | |

Diese Säure ist, wie schon erwähnt, mit der Phenylhydrazonbrenztraubensäure :



von Fischer und Jourdan*) identisch.

Fischer und Jourdan geben als Schmelzpunkt der Säure 169° an; dies ist aber einer späteren Angabe von Fischer**) zufolge ein Druckfehler für 192°, wo nach ihm

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2241.

) Daselbst **17, 578.

der wahre Schmelzpunkt der Säure liegen soll*). Wir

*) In einer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3285) haben wir leider Fischer's corrigirte Angabe übersehen und angegeben, daß Fischer und Jourdan den Schmelzpunkt „viel zu niedrig“ gefunden haben. Durch V. Meyer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 18) wurden wir auf unser Versehen aufmerksam gemacht. Fischer's Correctur scheint aber nicht nur uns entgangen zu sein. So weist Sandmeyer in einer aus dem Laboratorium des Züricher Polytechnicums datirten Mittheilung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 641) Brenztraubensäure mit Hülfe ihres Hydrazons nach; von diesem sagt er: „Es zeigte nach einmaligem Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure den richtigen Schmelzpunkt von 169°.“

In jüngster Zeit ist Herr Fischer noch einmal auf den Schmelzpunkt der Phenylhydrazonbrenztraubensäure zurückgekommen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 987). Nachdem er betont hat, daß die Säure, da sie sich beim Schmelzen zersetzt, einen zu niedrigen Schmelzpunkt zeigen muß, wenn man nicht schnell genug erhitzt, sagt er: „Offenbar aus diesem Grunde fanden die Herren Japp und Klingemann, welche sowohl meine corrigirte Angabe über den Schmelzpunkt (d. h. daß 169° ein Druckfehler für 192° war), wie die Bemerkung über die Art des Erhitzens übersehen haben, den Schmelzpunkt der Verbindung bei 182° und später bei 185°.“

Hier bedarf ein Punkt der Richtigstellung. Wir gaben an (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3285), daß in unserer ersten Mittheilung der Schmelzpunkt der Verbindung „irrhümlich zu 182° statt zu 185°“ angegeben sei. Herr Fischer nimmt etwas übereilt an, daß „irrhümlich angegeben“ mit „irrhümlich gefunden“ gleichbedeutend ist. Der Irrthum war nun aber durch einen Schreibfehler entstanden; wir dachten seiner Zeit kaum, daß es nöthig sei, dies besonders hervorzuheben; konnte doch solch ein Irrthum — ob durch einen Druckfehler veranlaßt, wie in Herrn Fischer's Fall, oder durch andere Gründe — wohl nur für die Autoren von Interesse sein.

Wir haben schon unser Bedauern darüber ausgedrückt, daß uns Herrn Fischer's Correctur entgangen ist. Was die zweite Unterlassung anbetrifft (von Herrn Fischer's „Bemerkung über die Art des Erhitzens“), so möchten wir darauf hinweisen, daß wir ausdrücklich hervorgehoben haben, daß die Säure unter Zersetzung schmilzt; und wir glauben, daß die Vorsichtsmaßregeln, die man bei der Schmelzpunktsbestimmung derartiger

reinigten deshalb Präparate der Säure, die wir sowohl nach Fischer und Jourdan's, als auch nach unserer eigenen Methode dargestellt hatten, auf's sorgfältigste, konnten aber in keinem Falle einen höheren Schmelzpunkt wie 185° erhalten und müssen daher dies als den richtigen Schmelzpunkt der Verbindung ansehen.

Beide Säuren gaben mit Schwefelsäure eine charakteristische Farbreaction. Sie lösten sich in concentrirter kalter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bald in Tiefroth umschlug. Goss man einen Tropfen der concentrirten rothen Lösung in eine Porcellanschale und hauchte darauf, indem man zugleich die Flüssigkeit an den Wänden der Schale herumfließen liefs, so verwandelte sich die Farbe in Blau.

Beide Säuren lieferten beim Erhitzen die krystallinische Verbindung $C_{16}H_{18}N_4$ — das Osazon des Diacetyls (siehe unten) — nebst öligen Substanzen. Fischer und Jourdan geben als Schmelzpunkt des Aethylesters ihrer Säure 114 bis 115° an. Wir fanden für den auf die oben beschriebene Weise gereinigten Ester den Schmelzpunkt 117° .

Die Metallsalze schienen wenig beständig zu sein und konnten nicht analysenrein erhalten werden.

Wir reducirten die auf die oben beschriebene Weise erhaltene Säure mit Natriumamalgam. Bei gemäfsigter Reduction des Natriumsalzes mit Natriumamalgam in wässriger Lösung wurde eine Hydrazosäure erhalten, die durch vorsichtiges Ansäuern mit Salzsäure gefällt wurde. Ein Ueber-

Substanzen beobachten muß, schon bekannt waren, ehe Herr Fischer mit Bezug auf die Hydrazone darauf hinwies. Wir haben nicht unterlassen, so schnell wie thunlich zu erhitzen.

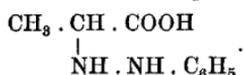
Herrn Fischer's Auseinandersetzung würde auch wohl kaum die Thatsache erklären, daß wir den Schmelzpunkt der Hydrazosäure — ebenfalls einer Verbindung, die sich beim Schmelzen zersetzt — 20° höher fanden, wie er.

schufs von Salzsäure löst die Säure wieder auf. Sie krystallisirt aus Methylalkohol in dünnen farblosen Nadelchen, die sich besonders im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt braun färben. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 170°; für weiteres Umkrystallisiren reichte unsere Substanzmenge leider nicht aus. Der wahre Schmelzpunkt liegt bei 172° *) (siehe unten). Die Substanz schmilzt unter Gasentwicklung. Die Analyse stimmte zur Formel $C_9H_{11}N_2O_2$.

1. 0,1910 g gaben 0,4207 CO_2 und 0,1174 H_2O .
2. 0,0978 g im Vacuum mit CuO verbrannt, gaben 22,63 cbcm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 16,8° unter einem Barometerdruck von 435 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trocknen Stickstoffs bei 16,9° unter einem Barometerdruck von 430 mm.

| | Berechnet für $C_9H_{11}N_2O_2$ | Gefunden | |
|---|------------------------------------|----------|-------|
| | | 1. | 2. |
| C | 60,00 | 60,07 | — |
| H | 6,67 | 6,83 | — |
| N | 15,55 | — | 15,58 |
| O | 17,78 | — | — |

Diese Säure ist also *Benzol- α -hydrazopropionsäure*.



Fischer und Jourdan**) erhielten dieselbe Säure durch Reduction von Phenylhydrazonbrenztraubensäure, fanden aber ihren Schmelzpunkt bei 152 bis 153°. Wir stellten uns deshalb die Phenylhydrazonbrenztraubensäure aus Phenylhydrazin und Brenztraubensäure dar und reducirten sie mit Natriumamalgam. Die so erhaltene Hydrazosäure war mit der oben beschriebenen identisch und schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol constant bei 172°.

*) Der in unserer ersten Mittheilung angegebene Schmelzpunkt (162°) ist zu niedrig. Die Substanz war nicht hinlänglich rein gewesen.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 2244.

Immer wird bei dieser Reduction, wie Fischer und Jourdan beobachteten, Anilin gebildet. Wir versuchten deshalb das andere Product, das bei der Spaltung des Moleculs der Hydrazosäure durch Reduction entstehen muſs, das Alanin, ebenfalls zu isoliren. Phenylhydrazonbrenztraubensäure wurde in etwas verdünnter Natronlauge aufgelöst und auf dem Wasserbade mit viel Natriumamalgam erhitzt. Das gebildete Anilin wurde mit Aether ausgezogen, die alkalische Lösung vorsichtig mit Salzsäure schwach sauer gemacht und dann von einer kleinen Menge gefällter Hydrazosäure abfiltrirt. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft; aus dem Rückstande wurde das Alaninchlorhydrat mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb das Alaninchlorhydrat als krystallinischer Rückstand. Es wurde in wässriger Lösung mit Bleioxyd gekocht und heifs filtrirt. Aus der Lösung des Bleisalzes wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt; nachdem das Schwefelblei abfiltrirt, wurde die Lösung auf ein kleines Volum eingedampft und dann mit einem Ueberschuſs von Alkohol versetzt. Das Alanin schied sich in feinen weissen Nadeln aus. Es hatte einen süſsen Geschmack und sublimirte über 200°. Bei der Analyse gab es folgende Zahlen :

| | Berechnet für $C_3H_7NO_2$ | Gefunden | |
|---|-------------------------------|----------|--------|
| | | 1. | 2. |
| C | 40,45 | 40,38 | — |
| H | 7,87 | 8,03 | — |
| N | 15,73 | — | 15,61. |

Methylacetessigsäureäthylester und o-Diazotoluolchlorid.
 — Die Reaction wurde in der oben beschriebenen Weise angestellt. Der Ester schied sich als rothes Oel ab, das nicht einmal in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden konnte. Er wurde deshalb sofort mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die Säure wurde mit Salzsäure ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Sie krystallisirt in

kleinen gelblichen Blättchen, die unter Gasentwicklung bei 156° schmelzen. Sie ist identisch mit Raschen's *o-Tolylhydrazonbrenztraubensäure* *), die wir, um sie mit unserer Säure zu vergleichen, aus *o-Tolylhydrazinchlorhydrat* und *Brenztraubensäure* darstellten. Raschen giebt den Schmelzpunkt 158 bis 159° an. Die nach unserer Methode dargestellte Verbindung lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen :

1. 0,2214 g gaben 0,5051 CO₂ und 0,1221 H₂O.
2. 0,0988 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 15,7° unter einem Barometerdruck von 412 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trockenem Stickstoffs bei 16° unter einem Barometerdruck von 408 mm.

| | Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ | Gefunden | |
|---|--|----------|--------|
| | | 1. | 2. |
| C | 62,50 | 62,22 | — |
| H | 6,25 | 6,13 | — |
| N | 14,58 | — | 14,67. |

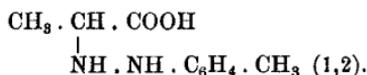
Die Hydrazosäure, die bisher noch nicht bekannt war, wurde bei der Reduction der Säure aus *Methylacetessigester* und *o-Diazotoluolchlorid* mit *Natriumamalgal* erhalten. Die Säure wurde durch vorsichtiges Neutralisiren mit *Salzsäure* gefällt und aus *Methylalkohol* umkrystallisirt. Sie bildet kleine, farblose, büschelförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. Dieser Schmelzpunkt ist vielleicht zu niedrig, da die geringe Menge der uns zu Gebote stehenden Substanz zu weiterer Reinigung nicht ausreichte.

1. 0,1911 g gaben 0,4306 CO₂ und 0,1262 H₂O.
2. 0,2048 g „ 0,4617 „ „ 0,1331 „
3. 0,0998 g, im Vacuum mit CuO verbrannt, gaben 22,63 cbcm Stickstoff, der bei 20° unter einem Barometerdruck von 412 mm trocken gemessen wurde. Stickoxyd war nicht vorhanden.

*) Diese *Annalen* **239**, 228.

| | Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O_2$ | Gefunden | | |
|---|---------------------------------------|----------|-------|-------|
| | | 1. | 2. | 3. |
| C | 61,86 | 61,45 | 61,48 | — |
| H | 7,22 | 7,33 | 7,22 | — |
| N | 14,43 | — | — | 14,39 |
| O | 16,49 | — | — | — |
| | 100,00. | | | |

Die Säure ist folglich die erwartete *o*-Tolylydrazopropionsäure :



o-Toluidin wurde bei der Reduction ebenfalls gebildet.

Methylacetessigester und p-Diazotoluolchlorid. — In diesem Falle erstarrte der mit Wasser gefällte Ester. Er schied sich aus Petroläther in gelblichen Blättern, aus Alkohol in Nadeln aus und schmolz bei 106°.

| | Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_2$ | Gefunden |
|---|---------------------------------------|----------|
| C | 65,45 | 65,64 |
| H | 7,27 | 7,33 |
| N | 12,73 | 13,05. |

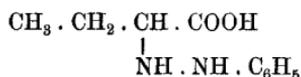
Der Ester wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift. Die gefällte Säure wurde aus Benzol umkrystallisirt, aus dem sie sich in gelben Blättchen, die bei 162° unter Zersetzung schmolzen, abschied.

| | Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$ | Gefunden |
|---|---------------------------------------|----------|
| C | 62,50 | 62,48 |
| H | 6,25 | 6,28 |
| N | 14,58 | 14,54. |

Diese Säure ist identisch mit Raschen's *) *p*-Tolylydrazonbrenztraubensäure, die wir uns zum Vergleich darstellten. Nach Raschen liegt der Schmelzpunkt der Säure bei 158 bis 160°, der des Esters bei 106 bis 107°.

Die Hydrazosäure wurde nicht dargestellt.

*) Diese Annalen **239**, 224.



erhalten. Die Säure wurde vorsichtig mit Salzsäure ausgefällt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Eigenthümlich ist ihr Verhalten beim Erhitzen. Gegen 165° wird sie weich, ohne jedoch deutlich zu schmelzen, und aus dem Capillarröhrchen destillirt eine Substanz heraus, die die Schwefelsäure des Apparats violett färbt; der Inhalt des Röhrchens wird dann wieder fest. Ehe aber die Temperatur von 245° erreicht ist, wo der kleine Rückstand im Röhrchen schmilzt, ist fast alles wegsublimirt. Zum Zwecke der Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2098 g gaben 0,4763 CO₂ und 0,1395 H₂O.
2. 0,2047 g „ 0,4645 „ „ 0,1337 „
3. 0,0970 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbem eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 20° unter einem Barometerdruck von 406 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbem trockenem Stickstoffs bei 20° unter einem Barometerdruck von 402 mm.

| | Berechnet für | Gefunden | | |
|---|---|----------|-------|-------|
| | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ | 1. | 2. | 3. |
| C | 61,86 | 61,91 | 61,88 | — |
| H | 7,22 | 7,39 | 7,25 | — |
| N | 14,43 | — | — | 14,51 |
| O | 16,49 | — | — | — |
| | 100,00. | | | |

4) *Einwirkung von Diazosalzen auf Ketonensäuren : Bildung von Monohydrazonen von α-Dicarbonylverbindungen.*

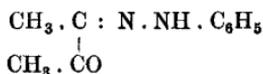
Acetessigsäure und Diazobenzolchlorid. — 65 g Acetessigester wurden in einer Lösung von 30 g Aetzkali in 1120 g Wasser aufgelöst und 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert, um so die Acetessigsäure in Freiheit zu setzen. Eine Lösung von Diazobenzolchlorid im molecularen Verhältnifs (aus 47 g Anilin

und 35 g Natriumnitrit) mit einem geringen Ueberschuß von Salzsäure wurde dann hinzugefügt. Zuerst blieb die Lösung klar; dann begann die Ausscheidung von Brenztraubenaldehydrazon („Benzolazoacetone“), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; zu gleicher Zeit wird Kohlensäure abgegeben; die Reaction verläuft aber sehr träge und ist selbst nach 8 Stunden noch nicht beendet. Es ist deshalb vortheilhaft, zu der sauren Lösung, sofort nachdem man gemischt hat, einen Ueberschuß einer Natriumacetatlösung hinzuzufügen: Die Reaction verläuft dann schnell und man erhält eine fast quantitative Ausbeute von beinahe reinem Brenztraubenaldehydrazon. In beiden Fällen scheidet sich das Hydrazon krystallinisch ab. Es ist wahrscheinlich vortheilhaft einen geringen Ueberschuß der Acetessigsäure anzuwenden.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol zeigte das Brenztraubenaldehydrazon den richtigen Schmelzpunkt 149 bis 150°. Es lieferte mit Phenylhydrazin ein bei 145° schmelzendes Osazon, das mit Schwefelsäure die charakteristische Farbreaction gab.

Diese Darstellungsweise des Brenztraubenaldehydrazons ist, was Reinheit des Products, als auch die Ausbeute angeht, bei weitem die vortheilhafteste.

Methylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid. — Die Operation wurde in derselben Weise, wie beim vorigen Versuch beschrieben wurde, angestellt, indem man 72 g Methylacetessigestere anstatt des Acetessigesters in Reaction bringt. Nach dem Hinzufügen von Natriumacetat zur salzsauren Lösung von Methylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid scheiden sich unter Kohlensäureentwicklung kleine Nadelchen von *Diacetylhydrazon*:



in reichlicher Menge ab. Das Rohproduct wurde mit Natrium-

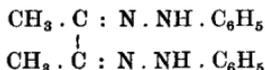
carbonat behandelt, um etwaige Phenylhydrazonbrenztraubensäure, die sich aus unverseiftem Aether gebildet haben konnte, zu entfernen und wurde dann aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel schied sich das Hydrazon in gelben, tafelförmig ausgebildeten, meist treppenförmig angeordneten Krystallen ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 133°

0,2350 g gaben 0,5847 CO₂ und 0,1414 H₂O.

| | Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O | Gefunden |
|---|---|----------|
| C | 68,18 | 67,85 |
| H | 6,82 | 6,68. |

Auch v. P e c h m a n n, der die Substanz aus Diacetyl und Phenylhydrazin erhielt *), giebt den Schmelzpunkt 133° an.

Gießt man eine concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in eine heisse alkoholische Lösung des oben beschriebenen Monohydrazons, so scheidet sich das Osazon :



als gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 243° aus. v. P e c h m a n n giebt 242° als den Schmelzpunkt des Osazons an; wir stellten es uns zum Vergleich aus Diacetyl und Phenylhydrazin dar und fanden es in allen Beziehungen mit unserer Verbindung identisch.

Eine Stickstoffbestimmung in unserer Substanz ergab folgendes Resultat :

0,1074 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, welches bei 11° unter einem Barometerdruck von 627 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trockenen Stickstoffs bei 11° unter einem Barometerdruck von 621 mm.

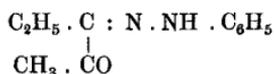
| | Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ N ₄ | Gefunden |
|--------------|---|----------|
| N in 100 Th. | 21,05 | 20,88. |

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3164.

Diacetylosazon giebt mit Schwefelsäure eine Farbreaction. In der kalten concentrirten Säure löst es sich mit brauner Farbe auf, die aber bald in ein in dünnen Schichten grün erscheinendes Weinroth umschlägt.

Aethylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid. — Der Versuch wurde ebenso wie die vorigen angestellt, nur bedurfte es längeren Schüttelns mit Aetzkali, um den Aethylacetessigester in Lösung zu bringen; auch wurde die Lösung nicht nur 24, sondern 48 Stunden stehen gelassen, da sich der Ester weit schwieriger wie die anderen verseifen läßt.

In diesem Falle schied sich das gebildete Propionylacetylhydrazon :



beim Hinzufügen von Natriumacetat zu der salzsauren Lösung von Aethylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid als ein rothes Oel ab, das durch einen geringen Alkoholzusatz zum Erstarren gebracht werden konnte. Es wurde, um etwa vorhandene Säure zu entfernen, mit Natriumcarbonat gekocht und dann aus Benzol umkrystallisirt. Aus der heissen concentrirten Benzollösung krystallisirte es in langen, concentrisch gruppirten Nadeln oder Prismen, aus verdünnten Lösungen in großen durchsichtigen Tafeln. Es schmilzt bei 116 bis 117°. Trotz der anscheinenden Reinheit der Substanz wurde doch bei der Analyse der Kohlenstoff ein Procent zu niedrig gefunden, und auch der Wasserstoff war etwas zu niedrig. Nur nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisiren wurden mit der Theorie einigermaßen stimmende Zahlen erhalten :

1. 0,2669 g gaben 0,6762 CO₂ und 0,1748 H₂O.

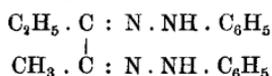
2. 0,2333 g " 0,5908 " " 0,1506 "

| | Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O | Gefunden | |
|---|---|----------|-------|
| | | 1. | 2. |
| C | 69,47 | 69,09 | 69,06 |
| H | 7,36 | 7,28 | 7,17. |

Da selbst in diesen Analysen der Wasserstoff zu niedrig ist, so glauben wir annehmen zu dürfen, dafs die Substanz durch kleine Mengen von Brenztraubenaldehydrazon verunreinigt ist, die sich durch Umkrystallisiren kaum entfernen lassen dürften, da beide Substanzen zusammen krystallisiren. Dies wäre dann aus im Aethylacetessigester enthaltenen, unverändert gebliebenen Acetessigester entstanden.

Aus demselben Grunde war vielleicht eine kleine Menge derselben Verunreinigung in dem Präparat des Diacetylhydrazons, das wir analysirten, zugegen (siehe oben); auch hier fanden wir den Wasserstoff etwas zu niedrig.

Das Osazon des Propionylacetyls *) :



erhielten wir, als wir das Hydrazon in alkoholischer Lösung mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat behandelten. Es krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 162°, die mit concentrirter Schwefelsäure genau dieselbe Farbreaction wie das Osazon des Diacetyls geben.

0,1012 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbem eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, das bei 14° unter einem Barometerdruck von 557 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbem trockenem Stickstoffs bei 14° unter einem Barometerdruck von 553 mm.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|--|----------|
| | $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4$ | |
| N | 20,00 | 19,51. |

*) In dem uns soeben zugegangenen Aprilheft der „Ber. d. deutsch. chem. Ges.“ (21, 1414) ist eine Mittheilung von v. Pechmann enthalten. Das aus dem freien Acetylpropionyl dargestellte Monohydrazon ist von dem unserigen verschieden, hat also, wie v. Pechmann aus demselben Grunde annimmt, die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Für das Osazon findet v. Pechmann den Schmelzpunkt 161 bis 162,5°.

5) *Einwirkung von Hitze auf Hydrazone von Ketonensäuren und auf Aldehydrazone : Bildung von Osazonen.*

Einwirkung von Hitze auf Phenylhydrazonbrenztraubensäure. — Phenylhydrazonbrenztraubensäure wurde im Oelbad auf 180 bis 190° erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Aus dem dunkel gefärbten Oel schied sich nach Alkoholzusatz eine krystallinische Substanz aus. Sie wurde zum Zweck der Analyse mit heissem Alkohol, in dem sie nur spärlich löslich war, gewaschen und bei 100° getrocknet. Sie stellte ein gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 238° vor. Die Analyse führte zur Formel $C_{16}H_{18}N_4$.

1. 0,1717 g gaben 0,4536 CO_2 und 0,1041 H_2O .
2. 0,1047 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, das bei 14,7° unter einem Barometerdruck von 617 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trockenem Stickstoffs bei 15° unter einem Barometerdruck von 610 mm.

| | Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4$ | Gefunden | |
|---|------------------------------------|----------|-------|
| | | 1. | 2. |
| C | 72,18 | 72,04 | — |
| H | 6,77 | 6,73 | — |
| N | 21,05 | — | 20,78 |
| | 100,00. | | |

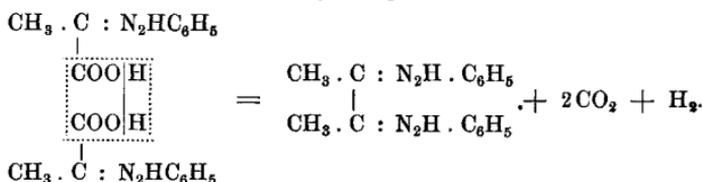
Die Verbindung löste sich in concentrirter kalter Schwefelsäure mit brauner Farbe, die bald in Weinroth umschlug, das in dünnen Schichten grün erschien.

Die Formel also, wie auch die Farbreaction, stimmen mit denen des *Diacetylosazons* überein*), mit dem denn auch in der That unsere Verbindung identisch ist. Die Verschiedenheit im Schmelzpunkt (238° statt 242°) ist durch den Umstand veranlaßt, dafs die Substanz wegen ihrer geringen Menge

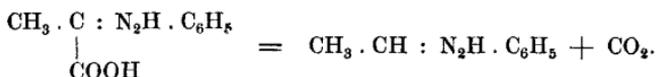
*) Siehe Seite 219.

nicht umkrystallisirt werden konnte. Die Ausbeute ist sehr gering.

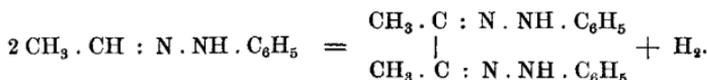
Die Bildung des Diacetylosazons in dieser Reaction kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden.



Einwirkung von Hitze auf Aldehydrazon. — Wie schon oben erwähnt, haben Fischer und Jourdan gezeigt*), dafs das beim Erhitzen von Phenylhydrazonbrenztraubensäure entstehende Oel der Hauptsache nach aus Aldehydrazon (Aethylidenphenylhydrazin) besteht :



Wir hielten es deshalb für möglich, dafs das Diacetylosazon seine Entstehung einer secundären Reaction verdanke, indem es aus dem Aldehydrazon nach folgender Gleichung gebildet gedacht werden kann :

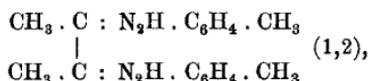


Wir kochten deshalb Aldehydrazon drei Stunden lang am Rückflusskühler. Beim Hinzufügen von Alkohol zu dem flüssigen Producte schied sich das Diacetylosazon als gelbes Krystallpulver ab. Durch seinen Schmelzpunkt (237 bis 238°) und durch die Schwefelsäurereaction konnte die Verbindung identificirt werden. Die Ausbeute war schlecht und konnte durch Durchleiten von Luft während der Dauer des Erhitzens nur wenig verbessert werden.

Das auf diese Weise erhaltene Osazon wurde mit einem Präparat aus Diacetyl und Phenylhydrazin sorgfältig verglichen.

*) a. a. O.

Einwirkung von Hitze auf die Tolyldiazonbrenztraubensäuren. — Erhitzt man in derselben Weise o-Tolyldiazonbrenztraubensäure eine Zeit lang auf ihren Schmelzpunkt, so entsteht *Diacetyl-o-tolylosazon* :



das durch Alkohölzusatz aus dem öligen Reactionsproduct abgeschieden wird. Es bildet ein gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 198°; in Alkohol ist es schwer löslich. Die Schwefelsäurereaction ist wenig charakteristisch : die Verbindung löst sich in der concentrirten Säure mit brauner Farbe, die später in röthlichbraun umschlägt.

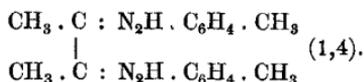
Dasselbe Product erhält man, wenn man Diacetyl mit o-Tolyldiazinchlorhydrat und Natriumacetat in wässriger Lösung erhitzt.

- 0,0827 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, das bei 15,5° unter einem Barometerdruck von 448 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trockenem Stickstoffs bei 15,5° unter einem Barometerdruck von 444 mm.
- 0,0754 g, mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, das bei 14° unter einem Barometerdruck von 402 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trockenem Stickstoffs bei 14° unter einem Barometerdruck von 400 mm.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|---|--|----------|--------|
| | C ₁₈ H ₂₂ N ₄ | 1. | 2. |
| N | 19,05 | 19,08 | 18,92. |

Die Substanz für Analyse 1. war aus o-Tolyldiazonbrenztraubensäure, für Analyse 2. aus Diacetyl und o-Tolyldiazin dargestellt.

p-Tolyldiazonbrenztraubensäure giebt beim Erhitzen p-Tolylosazon :

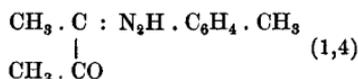


Es wird wie die oben beschriebenen Verbindungen derselben Körperklasse abgeschieden und stellt ein gelbes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 229 bis 230° dar. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe, die zuerst in Gelb, dann in Gelbgrün und zuletzt in Grün umschlägt.

0,1101 g mit CuO im Vacuum verbrannt, gaben 22,63 cbcm eines Gemisches von Stickstoff und Stickoxyd, das bei 11° unter einem Barometerdruck von 585 mm trocken gemessen wurde. Nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 22,63 cbcm trockenen Stickstoffs bei 11° unter einem Barometerdruck von 580 mm.

| | Berechnet für | Gefunden |
|--------------|-------------------|----------|
| | $C_{18}H_{22}N_4$ | |
| N in 100 Th. | 19,05 | 19,02. |

Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von freiem p-Tolyldiazin auf Diacetyl in ätherischer Lösung. Merkwürdigerweise konnten wir, als wir versuchten die Verbindung wie die ihr isomere durch Erhitzen einer wässrigen Lösung von Diacetyl mit salzsaurem p-Tolyldiazin und Natriumacetat zu erhalten, nur die Bildung des *Mono-p-tolyldiazons*



beobachten. Es krystallisirt aus Benzol in feinen gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 161°. Eine Stickstoffbestimmung ergab 14,91 pC. (berechnet N 14,73 pC.).