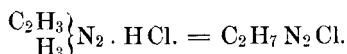


während ein anderer Theil, aus Salmiak bestehend, ungelöst blieb. Nach dem Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade wurden prismatische Krystalle erhalten, welche, um möglicherweise noch vorhandenen Salmiak zu entfernen, nochmals in einer Mischung von Alkohol und Aether aufgelöst wurden. Durch Wiederholung dieses Processes wurde ein Salz erhalten, welches keinen Salmiak mehr enthält, denn selbst in concentrirter Lösung wurde durch Platinchlorid kein Niederschlag mehr hervorgebracht.

Die Analyse des von Strecker nicht näher untersuchten Chlorhydrats führte zu der Formel:

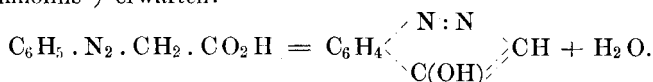


	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ₂	24	25.39	25.19	—	—
H ₇	7	7.41	7.67	—	—
N ₂	28	29.63	—	—	—
Cl	35.5	37.57	—	—	37.76
	94.5	100.00.			

448. V. v. Richter und H. Münzer: Ueber Benzolazoketone.

(Eingegangen am 13. August.)

In analoger Weise wie Fittig und Erdmann¹⁾ von der Phenylisocrotonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ausgehend durch Destillation, unter Abspaltung von Wasser, zu der interessanten Synthese des α -Naphtols gelangten, so liess sich aus der Benzolazoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die Bildung des nur schwierig zugänglichen Oxy-cinnolins²⁾ erwarten:



Ein Weg zur Gewinnung der bisher noch nicht bekannten Benzolazoessigsäure bot sich in der Umwandlung der Benzolazoacetessigester und Benzolazomalonsäureester dar. V. Meyer hat gezeigt³⁾, dass die ersteren Verbindungen, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C} \text{O}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, aus

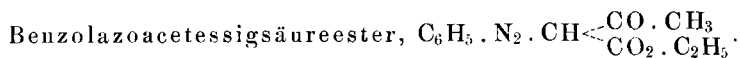
¹⁾ Diese Berichte XVI, 43.

²⁾ Diese Berichte XVI, 677.

³⁾ Diese Berichte X, 2075.

Acetessigester durch Einwirkung von salpetersauren Diazobenzolen erhalten werden können. Züblin¹⁾ versuchte durch Spaltung dieser Azoacetessigester zu den entsprechenden Azoketonen und Azoessigsäuren zu gelangen. Es ist ihm jedoch in keiner Weise, — »weder durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure bei 170°, noch von wässrigem oder alkoholischem Kali, noch von mässig verdünnter Schwefelsäure« — gelungen, fassbare Spaltungsprodukte zu erhalten (l. c.). Dennoch gelingt es unter gewissen Bedingungen leicht die Spaltung auszuführen, und sind wir so zunächst zur Darstellung von Benzolazoketonen, wie $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, gelangt.

Die Darstellung der Benzolazoacetessigester wurde in etwas anderer Weise ausgeführt, als von V. Meyer und Züblin. Letztere (l. c.) wirkten mit salpetersauren Diazobenzolen auf die Lösung von Acetessigester in verdünnter, wässriger Kalilauge ein, wobei neben den Estern zugleich Salze der Azoacetessigsäuren gebildet werden. Es erwies sich als weit geeigneter, die Umsetzung des Natriumacetessigesters in alkoholischer Lösung auszuführen, wobei nur die Ester in sehr reinem Zustande und in nahezu theoretischer Menge erhalten werden.



Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man Acetessigester mit der in Alkohol gelösten äquivalenten Menge Natrium und fügt dann zu der Lösung oder dem Brei der Natriumverbindung die wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Molekül) unter Abkühlen hinzu. Die Lösung färbt sich dunkel und scheidet ein dunkles Oel ab, das durch Wasser völlig ausgefällt wird und nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Substanz ist in warmem Alkohol leicht löslich und scheidet sich als gelbes Krystallpulver ab; aus verdünnterer Lösung krystallisiert sie in schön gelben, glänzenden Prismen. Die Analyse bestätigte ihre Zusammensetzung. Ihr Schmelzpunkt wurde wiederholt bei 75° gefunden, während Züblin 59.5° angiebt, eine Angabe, die wahrscheinlich auf einem Druckfehler beruht. Die aus dem Ester durch Verseifen mit verdünnter, wässriger Natronlauge und Fällen mit Salzsäure abgeschiedene Benzolazoacetessigsäure schmolz, übereinstimmend mit der Angabe von Züblin, bei 154 — 155°.

Die Spaltung des so leicht darstellbaren Benzolazoacetessigesters erfolgt sehr leicht beim Erwärmen mit Alkalien in mehr oder weniger verdünnter, wässriger oder alkoholischer Lösung. Bisher konnte indessen nur die Ketonspaltung (durch Abtrennung von Kohlensäure)

¹⁾ Diese Berichte XI, 1419.

ausgeführt werden, welche selbst bei Anwendung von concentrirtem Natriumäthylat stattfindet.

Benzolazoacetone, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Die Ketonspaltung des Benzolazoacetessigesters erfolgt am besten in folgender Weise. Je 5 g des Esters werden mit einer Lösung von Natronhydrat (5 g) in verdünntem Alkohol behandelt. Bei gelindem Erwärmen erfolgt Lösung und Verseifung des Esters und scheidet sich das Natriumsalz der Benzolazoacetessigsäure in feinen Nadeln aus. Bei weiterem Erwärmen löst sich das Salz wieder auf und bei 70 — 80° beginnt die Abscheidung des Benzolazoacetons in gelbbraunen Flocken, wobei der eigenthümliche Geruch des letzteren wahrnehmbar wird. Aus der mit Wasser versetzten alkalischen Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure eine geringe Fällung erhalten, die sich mit Benzolazoacetone identisch erwies. Aus dem mit Salzsäure übersättigten Filtrat wird durch Aether nichts mehr ausgezogen.

Das Benzolazoacetone ist in warmem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in ledergelben, glänzenden Prismen und Nadeln, die an der Luft getrocknet matt werden. Aus heissem Wasser, in dem es nur wenig löslich ist, krystallisirt es in feinen, hellgelben Nadeln. In beiden Formen wurde sein Schmelzpunkt bei 148 — 149° gefunden. Die Analyse bestätigte die Formel:



1) 0.2157 g Substanz gaben 0.5287 g Kohlensäure und 0.1260 g Wasser.

2) 0.2454 g Substanz gaben 0.6024 g Kohlensäure und 0.1440 g Wasser.

3) 0.3293 g Substanz gaben 49.8 ccm Stickstoff bei 15.9° und 750 mm = 45.8 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	66.8	66.9	—	66.66 pCt.
H	6.4	6.5	—	6.17 »
N	—	—	17.6	17.22 »

Das Benzolazoacetone besitzt einen eigenthümlichen, charakteristischen Geruch, der namentlich beim Erwärmen stark hervortritt. In wässrigen Alkalien ist er nur sehr wenig löslich.

Eine andere Bildungsweise des Benzolazoacetons wurde beim Erhitzen der freien Benzolazoacetessigsäure auf 170 — 180° im Schwefelsäurebade beobachtet, wobei Kohlensäure abgespalten wird. Durch Kochen des Rückstandes mit Wasser wurde eine in feinen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz erhalten, die sich ihrem Schmelzpunkt und Geruch nach als Benzolazoacetone erwies.

Versuche, das Benzolazoacetone durch Oxydation mit Chromsäuremischung, Chamäleonlösung, oder Jod und Kalilauge in die entsprechende Benzolazoessigsäure, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, überzuführen, führten nicht zum Ziele, da völlige Zersetzung oder Verharzung hierbei eintritt.

In analoger Weise wie Benzolazoacetessigester und Benzolazoacetone wurden mittelst *p*-Toluidin der *p*-Toluolazoacetessigester und das *p*-Toluolazoacetone dargestellt. Die Reaktion verläuft mit *p*-Toluidin noch leichter und glatter als mit Anilin.

p-Toluolazoacetessigester, $C_6H_4(CH_3) \cdot N_2 \cdot CH_2 \cdot \begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ \vdots \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Natriumacetessigester mit salzsaurem *p*-Diazotoluol scheidet sich, nach Zusatz von Wasser, ein dunkelbraunes Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt. Die Substanz krystallisirte aus Alkohol in dunkelrothen Nadeln oder Prismen und besass einen schwachen, eigenthümlichen Geruch. Ihr Schmelzpunkt lag bei 73—74°, übereinstimmend mit der Angabe von Züblin (l. c.). Die Analyse entsprach sehr genau der Formel. Die intensiv rothe Farbe und der Geruch der Substanz, welche dem homologen Benzolazoacetessigester nicht eigen sind, liessen jedoch eine Verunreinigung derselben voraussetzen. Ein Reinigungsmittel ergab sich im Behandeln derselben mit Schwefelsäure. Der rothe Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Farbe, welche nach einiger Zeit, namentlich bei schwachem Erwärmen, in dunkelbraun übergeht. Beim Eingiessen der braunen Lösung in Wasser wird eine gelbbraun krümelige Masse abgeschieden, welche aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Die so behandelte Substanz war geruchlos und erwies sich als der reine *p*-Toluolazoacetessigester. Sein Schmelzpunkt wurde bei 69—70° gefunden.

Die durch Verseifen des Esters mit verdünnten Alkalien abgeschiedene freie *p*-Toluolazoacetessigsäure schmolz bei 188°.

p-Toluolazoacetone, $C_6H_4(CH_3)N_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Die Spaltung des *p*-Toluolazoacetessigesters durch wässrige oder alkoholische Natronlauge erfolgt in ganz gleicher Weise, wie die der Benzolverbindung. Beim Erhitzen der Lösung auf 70—80° scheidet sich das Toluolazoacetone in gelbbraunen Flocken aus, wobei der gleiche Ketongeruch auftritt. Es krystallisirt aus Alkohol in röthlich gelben Nadeln, die bei 112—113° schmelzen. Aus heissem Wasser, in dem er nur wenig löslich ist, krystallisirt er in feinen, gelben

Nadeln und schmilzt dann bei 114 — 115°. Die Analyse bestätigte die Formel:

1) 0.2000 g gaben 0.5019 g Kohlensäure = 68.4 pCt. Kohlenstoff und 0.1335 g Wasser = 7.4 pCt. Wasserstoff.

2) 0.3140 g gaben 44.2 ccm Stickstoff bei 16.5° und 759 mm oder 41.6 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm = 16.5 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_4(CH_3)N_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ 68.1 pCt. Kohlenstoff, 6.8 pCt. Wasserstoff und 15.9 pCt. Stickstoff.

Das *p*-Toluolazoacetone zeigt beim Erwärmen einen ganz ähnlichen Geruch wie die Benzolverbindung, und ist gleich letzterer in Aetzalkalien nur wenig löslich. Es entsteht auch aus der freien *p*-Toluolazoacetessigsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

Wie schon angeführt worden, konnte an den Benzolazoacetessigestern stets nur die Ketonspaltung ausgeführt werden, und gelang es auch nicht durch Oxydation der Azoketone, die gesuchten Azoessigsäuren zu gewinnen. Die Darstellung dieser liess sich durch Umwandlung der Benzolazomalonsäureester, wie $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CH(CO_2K)_2$, erwarten, welche in analoger Weise durch Einwirkung von Diazobenzol-salzen auf Natriummalonsäureester gebildet werden können. Die Reaktion verläuft hierbei weniger glatt und giebt eine weit geringere Ausbeute als beim Acetessigester, da der Natriummalonsäureester durch Wasser leicht verseift wird. Es wurden so mittelst Diazobenzol und Diazotoluol dunkelrothe Öele erhalten, aus denen sich bei längerem Stehen krystallinische Körper abscheiden, die aus Alkohol in schönen, rothen Nadeln krystallisiren. Durch Verseifen dieser Körper, wie auch der Öele wurden krystallinische Säuren erhalten, in welchen voraussichtlich die Benzolazoessigsäuren vorliegen und deren nähere Untersuchung noch aussteht. Wir hoffen durch diese Notiz, uns die weitere Untersuchung der durch Einwirkung von Diazobenzolen auf Malonsäureester entstehenden Körper zu sichern.

Chemisches Universitätslaboratorium zu Breslau.