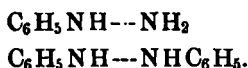


370. Albert Müller: Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf Hydrazobenzol.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Gelegentlich einer Arbeit¹⁾ über Azoverbindungen und speciell einiger Versuche, welche die Substitution der beiden das Hydrazobenzol charakterisirenden Wasserstoffatome durch Kohlenstoffgruppen zum Vorwurf hatten, machte ich die Beobachtung, dass Hydrazobenzol und Acetessigäther sich verhältnismässig leicht zu einem Condensationsproduct vereinigen. Dieses Resultat liess sich auch von vornherein erwarten, wenn man die Auffassung des Hydrazobenzols als secundäres Hydrazin zu Grunde legte:



Demnach musste als Endproduct eines derartigen Condensationsvorganges ein am Stickstoff phenylirtes Chinizin erscheinen.

Die Erfahrung hat diese Voraussetzung bestätigt. Im Folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der damals gesammelten Daten.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet zwischen Hydrazobenzol und Acetessigäther keine Wechselwirkung statt, ebenso nicht beim Erwärmen am Rückflusskühler. Will man die beabsichtigte Wasserabspaltung durch Zufügen eines wasserentziehenden Mittels hervorrufen, so ist die Wirkung des letzteren einfach die, dass sich innerhalb kurzer Zeit Azobenzol bildet.

Erhitzt man jedoch z. B. 5 g Hydrazobenzol und 15 g Acetessigäther im zugeschmolzenen Rohr circa drei Stunden auf 100—150°, so findet die gewünschte Einwirkung statt. Das Rohr öffnet sich unter starkem Druck; es entweicht Kohlensäure, welche ihre Entstehung wohl einer Zersetzung des im Ueberschuss vorhandenen Acetessigäthers verdankt.

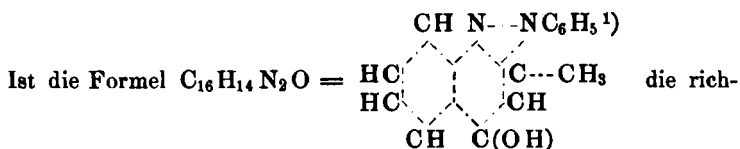
Der Röhreninhalt besteht aus einer tiefbraun gefärbten Lösung. Diese scheidet im Vacuum über Schwefelsäure sofort gut ausgebildete Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Alkohol farblos erscheinen.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Es gelingt, dieselbe aus verdünntem Alkohol in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

¹⁾ Die Versuche sind im Technologischen Institut der Universität Berlin im Wintersemester 1884/85 ausgeführt worden.

Zur Analyse gelangte ein mehrmals aus Wasser krystallisirtes Präparat.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{16}H_{14}N_2O + \frac{1}{2}H_2O$		I.	II.	III.
C	74.13	74.19	74.13	73.86 pCt.
H	5.8	6.14	5.7	6.14 »



tige, so muss sich im Reactionsproduct, wie es sich als »Röhreninhalt« darstellt, Aethylalkohol nachweisen lassen. Erst die Anwesenheit dieses lässt die Ringbildung zu einem Chinizinderivat erkennen. Der Röhreninhalt wurde deswegen auf dem Wasserbad destillirt. Das Destillat erwies sich als Aethylalkohol, der zur näheren Charakteristik in Jodoform übergeführt wurde.

Das chemische Verhalten des Körpers ist das einer schwachen Base und einer schwachen Säure.

In saurem oder alkalischem Wasser ist er viel leichter löslich als in reinem. Beim Erkalten solcher Lösungen scheidet sich jedoch der ursprüngliche Körper wieder ab, ohne also Salzbildung eingegangen zu sein. Der Schmelzpunkt liegt bei 120° , wobei die Substanz zugleich Krystallwasser verliert.

Das Platinsalz, aus heisser salzsaurer Lösung der Base und Platinchlorid, krystallisirt beim Erkalten unter diesen Bedingungen in goldgelben Blättchen.

Mailand, Juni 1886. R. Scuola sup. di Agricoltura.

¹⁾ Ich lasse unentschieden, ob die Formel die Gruppen $---CH_2---CO---$ oder $---CH---C(OH)---$ enthält. Das letztere halte ich für wahrscheinlicher.