

Es geht aus diesen Zahlen unzweifelhaft hervor, dass eine Zersetzung dieser Doppelsalze durch Diffusion nicht eintritt, dass diese Doppelsalze vielmehr als moleculare Verbindungen diffundiren, und hiernach dürfte der Schluss gerechtfertigt sein, dass diese Doppelsalze sich in der Lösung als solche befinden. Die hier mitgetheilten Beispiele mögen zur Begründung dieses Satzes genügen, über das Verhalten anderer Doppelsalze werde ich demnächst berichten.

Charlottenburg, den 23. December 1887.

## 2. Victor Meyer: Ueber die Constitution der gemischten Azoverbindungen.

(Eingegangen am 30. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Notiz »Ueber die Ersetzbarkeit des Methylenwasserstoffs im Benzolazoaceton«, welche die HH. Japp und Klingemann im letzten Hefte dieser Berichte <sup>1)</sup> veröffentlichen, giebt mir Anlass, die Ansichten öffentlich mitzuthemen, die ich mir über die Constitution der gemischten Azoverbindungen gebildet habe, und welche ich bei wiederholten Gelegenheiten privatim sowie in Sitzungen der Göttinger chemischen Gesellschaft dargelegt habe.

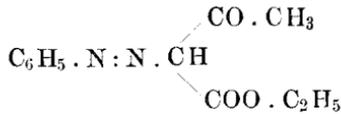
Das Nitroäthan ist eine schwache Säure; es löst sich in starker Kalilauge erst bei langem Schütteln als Kaliumsalz auf, ist in Sodaauslösung unlöslich und wird nur durch alkoholisches Natron momentan in das (in Alkohol unlösliche) Natriumsalz  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNaNO}_2$  übergeführt.

Durch Behandlung mit Diazobenzolchlorid geht das Nitroäthan, als Alkalisalz angewandt, in den gemischten Azokörper  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Benzolazonitroäthan, über, welcher eine ausgesprochene Säure ist, sich in der verdünntesten Alkalilauge augenblicklich auflöst und wohlcharakterisirte Salze bildet.

Hieraus folgt, dass die Benzolazogruppe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2$  acidificirende Eigenschaften besitzt, da sie das schwach saure, kaum phenolartig wirkende Nitroäthan durch ihren Eintritt in eine entschieden saure Substanz verwaandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3192.

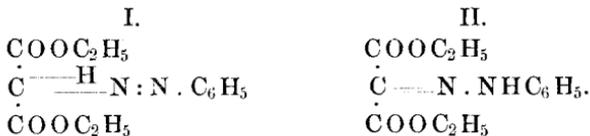
Dem gegenüber ist die Thatsache höchst auffallend, dass der Aether der von mir im Jahre 1877 dargestellten Benzolazoacetessigsäure, welchen man bis jetzt



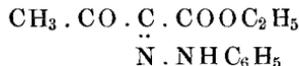
formulirt, in Alkalien unlöslich ist.

Der Acetessigäther ist bei weitem saurer als das Nitroäthan. Während dies neutral reagirt, röthet jener in wässriger Lösung Lakmus <sup>1)</sup>, und er löst sich in Alkalien augenblicklich unter Erwärmung auf, während beim Nitroäthan, wie erwähnt, hierzu längeres Schütteln erforderlich ist. Das schwach saure Nitroäthan wird durch Einführung der Benzolazogruppe zu einer stärkeren Säure, der entschieden negativere Acetessigäther wird durch Einführung derselben Gruppe seiner sauren Eigenschaften völlig beraubt.

Diese Thatsache ist mir lange Zeit räthselhaft gewesen, scheint mir aber aufgeklärt durch die kürzlich publicirte wichtige Beobachtung von Richard Meyer <sup>2)</sup>, dass das Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid auf Malonsäureäther identisch ist mit dem Phenylhydrazid des Mesoxalsäureäthers. Nach ihren Entstehungsweisen sollte die erstere Verbindung die Formel I, die letztere die Formel II haben:



Da beide Körper aber identisch sind, so muss nothwendig in einer der beiden Reactionen eine Atomverschiebung stattgefunden haben, und eine solche wird auch bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetessigester anzunehmen sein. Die Unlöslichkeit des entstehenden Körpers in Alkalien lässt keinen Zweifel darüber, dass die Verbindung also kein Azokörper, sondern ein Phenylhydrazid ist, und dass ihr die Formel:

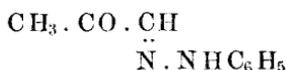


zukommt, nach welcher es selbstverständlich erscheint, dass sie nicht im Stande ist, mit Metallen Salze zu bilden.

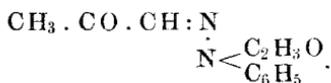
<sup>1)</sup> Genthner, Jahresberichte 1863, 325.

<sup>2)</sup> Sitzungsbericht der Münchener Chemischen Gesellschaft vom 1. Juli 1887, Chemiker-Zeitung 1887, No. 55, pag. 836.

Das Benzolazoaceton von V. v. Richter wird dementsprechend auch nicht mehr als Azokörper aufzufassen, sondern:

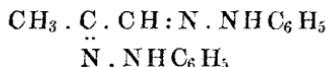


zu formuliren sein. Ueber die Constitution des von Japp und Klingemann beschriebenen Methylderivates dieses Körpers kann man hiernach verschiedener Ansicht sein; es kann das Methyl sowohl am Kohlenstoff wie am Stickstoff enthalten; das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid aber, welches Japp und Klingemann dargestellt haben, hat gewiss nicht die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ , welche jene Forscher demselben zuschreiben, sondern vielmehr:



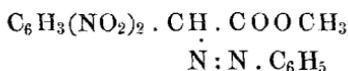
Es ist Japp und Klingemann aufgefallen, dass dieser Körper, welcher nach ihrer Meinung ein Diketon ist, sich nur mit einem Molekül Phenylhydrazin zu verbinden vermag. Nach der von mir angenommenen Formel erscheint das als selbstverständlich; denn der Körper ist ein Monoketon.

Die Frage nach der Constitution des Benzolazoacetons lässt sich übrigens in experimentaler Weise leicht weiter verfolgen: es muss einerseits Bichloraceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$  (oder der von von Pechmann dargestellte Brenztrauben-Aldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}$ ), andererseits das Benzolazoaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin behandelt werden, und es ist dann zu prüfen, ob die entstehenden Körper identisch sind. Ich zweifle nicht, dass in beiden Fällen dieselbe Verbindung:



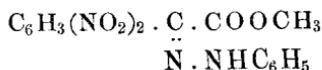
erhalten werden wird.

Hr. Alexander Meyer hat vor einiger Zeit in meinem Laboratorium durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Dinitrophenyl-essigäther ein Benzolazoderivat dargestellt, welches, gemäss den bisher geltenden Ansichten, die Formel:



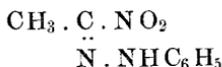
erhalten musste. Allein auch für diese Substanz (und deren zahlreiche Analoga, welche von Hrn. Haussknecht gegenwärtig untersucht werden) wirft sich die Frage auf, ob sie Azokörper oder Hydrazide seien. Hr. Haussknecht hat es daher unternommen, den

Dinitrophenylglyoxylsäureäther in sein Hydrazid umzuwandeln, um zu prüfen, ob die so zu erhaltende Verbindung



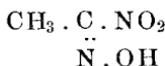
mit der zuvor erwähnten identisch ist.

Auch bezüglich der Azoderivate des Nitroäthans, von denen ich ausging, könnte man übrigens die Frage aufwerfen, ob sie nicht etwa Hydrazide seien. Für eine Substanz der Formel



sind allerdings stark saure Eigenschaften, wie sie thatsächlich vorhanden sind, nicht vorauszusehen, aber die Frage musste der experimentellen Prüfung jedenfalls unterworfen werden, und dies konnte auf Grund der folgenden Betrachtung leicht geschehen:

Im Jahre 1874 habe ich gezeigt, dass das Dibromnitroäthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2$ , durch Hydroxylamin in Aethylnitrosäure:



übergeführt wird. Bei der analogen Wirkungsweise von Hydroxylamin und Phenylhydrazin war daher anzunehmen, dass auch letztere Base auf Dibromnitroäthan einwirken werde. Ich habe den Versuch angestellt und gefunden, dass die Körper in ätherischer Lösung leicht, schon bei 0°, auf einander reagiren und zwar unter Abspaltung von sofort auskrystallisirendem bromwasserstoffsäuren Phenylhydrazin. (Bei höherer Temperatur tritt starke Gasentwicklung ein, und es scheidet sich nicht Phenylhydrazinsalz, sondern Bromammonium aus.) In der Reaction entsteht aber nicht das so leicht zu erkennende, prächtig krystallisirende Benzolazonitroäthan, sondern flüssige, leicht zersetzbare Körper, und es wird dadurch meine schon eingangs gemachte Annahme, dass der Körper kein Hydrazid, sondern ein Azokörper sei, wesentlich gestützt.

Es zeigt sich also, dass Nitroäthan einerseits und Acetessigäther andererseits in ganz verschiedener Weise von Diazobenzol angegriffen werden; dies ist ein neuer Beleg für die auffallende Erscheinung, dass Nitroäthan und Acetessigäther, trotz der vielfachen Analogieen, welche sie zeigen, sich doch in mancher Hinsicht bei der Substitution ganz verschieden verhalten. Ich weise darauf hin, dass die Natriumnitroäthane unter keinem Umstande zu Synthesen verwendbar sind, dass es nicht möglich ist, das Natrium durch Methyl, Aethyl oder irgend

ein kohlenstoffhaltiges Radical zu ersetzen, was doch bei Acetessig- und Malonsäureäther so leicht gelingt; ich erinnere ferner daran, dass die Natriumnitroäthane durch Jod und Brom momentan in Jod- und Bromsubstitutionsproducte verwandelt werden, während der Acetessigäther und der Malonsäureäther, unter Verdoppelung ihrer Moleküle, in Diacettherenthensäureäther, bezw. Acetylentetracarbonsäureäther verwandelt werden.

Hier möge endlich noch ein Wort

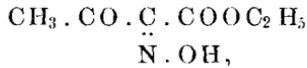
Ueber die Benzolazofettsäuren von Japp und Klingemann<sup>1)</sup> Platz finden.

In ihrer Abhandlung über Azobenzolfettsäuren haben diese Autoren vor Kurzem eine höchst interessante und merkwürdige Reaction beschrieben.

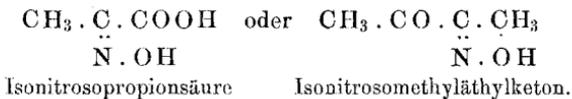
Meine und meines Assistenten Züblin Untersuchungen hatten im Jahre 1878 ergeben, dass Diazobenzol mit Acetessigäther, ohne Spaltung des Moleküls, die sogenannte Benzolazoacetessigsäure liefert. Japp und Klingemann haben nun jetzt analoge Versuche mit dem homologen Methylacetessigäther angestellt; sie erhalten aber, anstatt der zu erwartenden Azobenzolmethylacetessigsäure, unter sofortiger Verdrängung einer Acetylgruppe (Säurespaltung) eine Säure, welche sie »Benzolazopropionsäure« nennen. Diese Thatsache ist ganz räthselhaft, wenn man die von Japp und Klingemann angenommene Constitution der Säure adoptirt, denn es ist absolut nicht einzusehen, warum der sonst ganz beständige Methylacetessigäther um so vieles leichter gespalten werden solle, als der Acetessigäther. Dies erscheint aber nicht nur verständlich, sondern nothwendig, wenn man die Einwirkungsproducte von Diazobenzol auf die Acetessigäther, gemäss meinen obigen Darlegungen, als Hydrazide auffasst. Die einwerthige Gruppe  $C_6H_5 \cdot N_2$  könnte in das Molekül des Methylacetessigäthers ohne Spaltung des Moleküls eintreten, die zweiwerthige Gruppe  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N$ : vermag dies nicht. Eine Reaction ist hier nur bei Eintritt der Säure- oder der Ketonspaltung möglich, und sie vollzieht sich unter Abspaltung des Acetylrestes, welche die zwei für den Eintritt der bivalenten Stickstoffgruppe nöthigen Plätze frei macht. Diese Reactionen stehen in einer so vollkommenen Uebereinstimmung mit meinen vor 9 Jahren gemachten Beobachtungen über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die verschiedenen Acetessigäther, dass ein derartiger Verlauf der Reaction fast hätte vorausgesagt werden können. Von den Acetessigäthern ist der Acetessigäther par

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

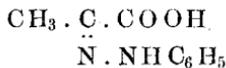
excellence der einzige, welcher mit salpetriger Säure ohne Spaltung des Moleküls reagiren kann; er liefert die Verbindung



da er 2 Methylenwasserstoffatome enthält, welche durch das zweiwerthige Oximid ersetzt werden können. Die Homologen des Acetessigäthers werden aber durch salpetrige Säure momentan gespalten; aus Methylacetessigäther entsteht niemals ein Nitrososubstitutionsproduct von gleichem Kohlenstoffgehalt, sondern, je nachdem die Ketonspaltung oder Säurespaltung eintritt, die eine der beiden Verbindungen:



Diese Betrachtungen, im Verein mit den eingangs angestellten, führen aber dazu, die Säure von Japp und Klingemann nicht als Benzolazopropionsäure aufzufassen, sondern ihr die Structurformel



zuzuschreiben.

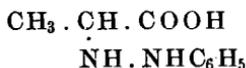
Darnach aber wäre die Substanz identisch mit dem von Emil Fischer im Laufe seiner grundlegenden Arbeiten über die Hydrazine untersuchten Phenylhydrazinderivat der Brenztraubensäure. In der That erinnert auch die Beschreibung, welche die Herren Japp und Klingemann von ihrer Säure geben, so lebhaft an die Phenylhydrazinbrenztraubensäure, dass man an der Identität kaum zu zweifeln vermag. Die Aethylester der beiden Säuren zeigen nahezu denselben Schmelzpunkt; E. Fischer<sup>1)</sup> giebt 114–115° C., Japp und Klingemann geben 117° C. an. Die Säuren selbst krystallisiren in den so charakteristischen gelben Nadelchen; zwar giebt Emil Fischer<sup>2)</sup> den Schmelzpunkt der Säure zu 192° an, Japp und Klingemann zu 182°; allein auf diesen Unterschied ist kein Gewicht zu legen, da ja für die Substanzen beiderseitig hervorgehoben wird, dass sie nicht unzersetzt, sondern unter Gasentwicklung schmelzen, und da unter solchen Umständen die Art und Geschwindigkeit der Erhitzung stets auf den beobachteten Schmelzpunkt einen Einfluss ausübt.

Japp und Klingemann haben ihre Säure durch Reduction in eine Hydrazosäure verwandelt, welche unter allen Umständen, mag

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2242.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 578, wo die ältere Schmelzpunktsangabe berichtigt wird.

nun ihre »Azosäure« als eine solche oder als Hydrazid aufgefasst werden, die Formel:



erhalten muss, die Japp und Klingemann auch aufstellen. Es scheint diesen Forschern entgangen zu sein<sup>1)</sup>, dass Emil Fischer<sup>2)</sup> dieselbe Verbindung durch Reduction seiner Phenylhydrazinbrenztraubensäure erhalten und dass er für diese auch die gleiche Strukturformel gegeben hat. Fischer nennt diese Säure Phenylhydrazinpropionsäure, welcher Name indess weniger bezeichnend erscheint, als der von Japp und Klingemann gewählte: Benzolhydrazopropionsäure.

Den Schmelzpunkt der Hydrosäure finden Japp und Klingemann bei 162° C., während Emil Fischer 152—153° C. angiebt; allein auch hier findet, wie beiderseitig angeführt wird, das Schmelzen unter Gasentwicklung statt, und es ist daher nur ein gleichzeitig von demselben Forscher mit beiden Präparaten angestellter Vergleich entscheidend.

Obwohl die Beschreibung, welche die Herren Japp und Klingemann von ihrer Azosäure geben, trotz der geringfügigen Differenzen es schon jetzt höchst wahrscheinlich macht, dass sie mit der Phenylhydrazinbrenztraubensäure identisch ist, so ist es doch nothwendig, dass beide Präparate direct neben einander untersucht und verglichen werden, und ich bin der Meinung, dass Japp und Klingemann sich ein grosses Verdienst erwerben würden, wenn sie ihre interessanten und wichtigen Untersuchungen in dieser Richtung vervollständigen wollten.

Die vorstehenden Mittheilungen zeigen, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf substituierbare aliphatische Verbindungen die Reaction in verschiedenem Sinne verlaufen kann, und dass in jedem einzelnen Falle zu ermitteln ist, welches die Constitution der stickstoffhaltigen Gruppe sei. So bleibt z. B. die Frage, ob die »Tartrazine« Azokörper oder Hydrazide sind, noch eine offene. Während bei den normalen aromatischen Azofarbstoffen offenbar die Azogruppe — N:N — vorhanden ist, welche wir in den Benzolazoderivaten der Nitroäthane wieder finden, tritt bei der Bildung von Benzolazoderivaten des Acetessigäthers und seiner Homologen und — höchst wahrscheinlich —

<sup>1)</sup> Vgl. auch: Arnold Reissert, zur Kenntniss der  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäuren. Diese Berichte XX, 3110.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 22.

auch bei denen des Malonsäureäthers ein Bindungswechsel in dem Sinne ein, dass Hydrazide gebildet werden.

Das Zustandekommen dieser Umlagerung kann man sich durch Mitwirkung von 2 Molekülen Wasser erklären, wenn man annimmt, dass hier, wie so häufig, die beiden Bestandtheile des Wassers,  $H_2$  und  $O_2$ , getrennt reducirend und oxydirend wirken. Die Umwandlung z. B. des Malonsäureesters in das Hydrazid des Mesoxalsäureesters wäre dann folgendermaassen zu erklären: Durch 4 Atome nascirenden Wasserstoffs wird das salzsaure Diazobenzol zu Hydrazinsalz reducirt, während der nascirende Sauerstoff,  $O_2$ , die Methylengruppe der Malonsäure zu Carboxyl oxydirt; der so entstehende Mesoxalester setzt sich dann in der bekannten Weise mit dem gleichzeitig gebildeten Phenylhydrazinsalz um.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

#### Nachschrift.

Das mir heut zugegangene Heft der »Abstracts of the Proceedings of the Chemical Society« vom 15. December 1887 enthält einen Aufsatz über die Constitution der gemischten Azoverbindungen von Japp und Klingemann, welcher in seinen Schlussfolgerungen Punkt für Punkt zu denselben Resultaten gelangt, die in meiner Abhandlung über diesen Gegenstand entwickelt sind. Ich gestatte mir, darauf hinzuweisen, dass ich über das Thema am 13. December in der Göttinger chemischen Gesellschaft vorgetragen habe, und dass meine Abhandlung, welche schon im December bei der Redaction dieser Berichte eingegangen ist, von dieser, laut mir gemachter Mittheilung, ursprünglich für Heft 18 der Berichte bestimmt war, nachträglich aber — laut zweiter Mittheilung der Redaction — wegen Ueberhäufung mit Material für Heft 1 des Jahrganges 1888 zurückgelegt werden musste.

Noch sei mir erlaubt, zu bemerken, dass die Herren Japp und Klingemann im Irrthume sind, wenn sie annehmen, Emil Fischer habe den Schmelzpunkt der Phenylhydrazinbrenztraubensäure »viel zu niedrig« — zu  $169^{\circ}$  — angegeben. Er hat vielmehr schon 1884 — diese Berichte XVII, 578 — mitgetheilt, dass der Schmelzpunkt bei  $192^{\circ}$  liege, und dass seine erste Angabe vom Jahre 1883 auf einem Druckfehler beruhe.

Göttingen, den 4. Januar 1888.

---