

Die auf diese Weise dargestellte Methylpentamethylen-carbonsäure ist in jeder Beziehung mit der aus Malonsäureäther erhaltenen identisch.

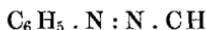
Methylpentamethylenmethylketon ist eine farblose, pfeffermünz-ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 170—171° siedet.

Die analytischen Zahlen, sowie die genaue Beschreibung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der oben erwähnten Körper werden wir in einer in dem Journal of the Chemical Society bald erscheinenden Abhandlung ausführlich angeben.

127. August Bernthsen: Zur Beziehung zwischen Hydraziden und Azoverbindungen.

(Eingegangen am 2. März.)

Die interessanten Mittheilungen von Japp und Klingemann¹⁾ über die Identität der »Benzolazopropionsäure« mit dem Hydrazid der Brenztraubensäure und des Benzolazoacetons mit der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, sowie die Identificirung des »Benzolazomalonsäureesters« mit dem Phenylhydrazid des Mesoxalsäureesters durch R. Meyer²⁾ haben gezeigt, dass zwischen den sog. gemischten Azoverbindungen und den Hydraziden gewisser Ketone oder Keton-säuren ein engerer Zusammenhang besteht. Derselbe ist von V. Meyer³⁾ in sehr lichtvoller Weise besprochen worden. Es erscheint darnach unzweifelhaft, dass der Atomcomplex



eine grosse Neigung besitzt, in die isomere Atomgruppierung



überzugehen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3398; 2942; 3284.

²⁾ Diese Berichte XXI, 119.

³⁾ Diese Berichte XXI, 11.

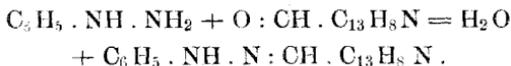
Die nahe Verwandtschaft dieser Atomgruppen kann sich nun der Theorie nach offenbar auch in entgegengesetztem Sinn geltend machen, so dass es möglich erscheint, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketone oder verwandte Verbindungen unter den geeigneten Bedingungen statt der zu erwartenden Hydrazide damit isomere gemischte Azoverbindungen sich bilden.

Es scheint mir, dass in dieser Richtung bereits Beobachtungen vorliegen, von welchen die folgende näher besprochen sein möge.

Im vorigen Jahre habe ich mit F. Muhlert ¹⁾ in diesen Berichten über die Einwirkung von Phenylhydrazin (und dessen Sulfosäure) auf den von uns dargestellten Acridylaldehyd, $C_{13}H_8N \cdot CHO$, einige Angaben gemacht.

Diese schön krystallisirende Verbindung zeigt gegen Phenylhydrazin ein sehr auffälliges und charakteristisches Verhalten. Vermischt man die hellgelb gefärbte salzsaure Lösung des Aldehyds mit salzsaurer Phenylhydrazinlösung, so entsteht eine intensive violette Färbung und es scheiden sich feine violette Nadelchen eines salzsauren Salzes ab. Dasselbe ist auch in heissem salzsäurehaltigen Wasser nur sehr schwer, mit violettblauer Farbe, löslich und krystallisirt daraus in feinen violetten, metallisch grün glänzenden Nadelchen. Durch Ammoniak entsteht die zugehörige Farbbase, welche in orange-farbenen feinen Blättchen aus Alkohol krystallisirt und sich in Aether wie Alkohol mit orangegeletter Farbe löst. Analog reagirt die Sulfosäure des Phenylhydrazins: es entsteht eine in freier Form violette, in kaltem Wasser unlösliche Sulfosäure, die sich in Alkalien mit schön gelber Farbe löst.

Die Analyse des Sulfats der obigen Base hatte zur Formel $C_{20}H_{15}N_3$, H_2SO_4 stimmende Resultate ergeben, nach welcher in normaler Weise ein Hydrazid des Acridylaldehyds gebildet sein konnte:



Es wurde jedoch schon damals darauf hingewiesen, dass die Verbindung ausgesprochenen Farbstoffcharakter besitze (loc. cit. 1549): »Ihr ganzes Verhalten erinnert an das des Amidoazobenzols, welches (ja auch) in freier Form orangegeletter, als salzsaures Salz violett resp. in Lösung dunkelrothbraun gefärbt ist. Es verdient daher näher untersucht zu werden, ob nicht durch intramoleculare Reaction hier ein wirklicher Azokörper entstanden ist.«

Nachdem nunmehr durch die genannten Forscher ein naher Zusammenhang zwischen den Hydraziden und den Azoverbindungen nach-

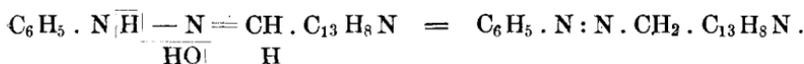
¹⁾ Diese Berichte XX, 1548.

gewiesen worden ist, erscheint es mir höchst wahrscheinlich, dass hier thatsächlich eine, der oben besprochenen umgekehrte, Umwandlung der Gruppe $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C$ in die Gruppe $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH$ eingetreten ist, und demnach die gelbe Base die Constitution



besitzt, nach welcher Formel man sie als Benzol-azo-methyl-acridin zu bezeichnen hat. Sie wäre alsdann eine gemischte Azoverbindung, ein Benzol-azo-methan, in dessen Methanrest die Acridylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms eingetreten ist.

Den Vorgang dieser Umlagerung kann man sich in der Weise erklären, dass man annimmt, es werde an das zunächst entstehende normale Hydrazid vorübergehend ein Molekül Wasser addirt und dann in anderer Weise wieder abgespalten, entsprechend folgendem Schema:



Diese Anschauung entspricht der von V. Meyer für die umgekehrte Reaction gegebenen Erklärung (loc. cit. 18).

Hat man somit das Phenylhydrazinderivat des Acridylaldehyds sehr wahrscheinlich als einen Azokörper aufzufassen, so wird man auch noch in anderen Fällen eine Bildung von Azoverbindungen statt Hydraziden bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aldehyde oder Ketone erwarten können und insbesondere dann für sehr wahrscheinlich zu erachten haben, wenn die Eigenschaften des entstandenen Products an jene von Azoverbindungen erinnern ¹⁾.

Mannheim, im Februar 1888.

¹⁾ Vielleicht sind die dargelegten Gesichtspunkte auch für die Klasse der Osazone nicht ohne Bedeutung.