durch Einwirkung von sulfinsaurem Alkali Trisulfone zu erhalten, dass dabei vielmehr nur an die Stelle des einen Halogenatoms RSO_2 tritt, die beiden anderen Halogenatome aber durch Wasserstoff ersetzt werden, im Falle eine Atomwanderung, wie beim Benzotrichlorid, unmöglich ist[1]). Kann eine solche stattfinden, wie beim Methylchloroform, so entsteht ein Disulfon, in diesem Falle Aethylendiphenylsulfon. Das Eingangs dieser Mittheilung für die Dihalogensubstitute nochmals ausgesprochene Gesetz greift demnach auch für die Trihalogensubstitute Platz, falls diese, wie jene, die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gelagert enthalten.

Bemerkenswerth ist endlich noch, dass, während sulfinsaurem Alkali gegenüber die drei Chloratome im Chlorofom nicht reactionsfähig sich erwiesen, sie im Methylchloroform und in noch höherem Grade im Phenylchloroform, dem Benzotrichlorid, reactionsfähig sich zeigten. Eine ähnliche ungleiche Reactionsfähigkeit der Chloratome der genannten Verbindungen ergiebt sich aus der theoretisch so bedeutsamen Arbeit von A. Kekulé und J. Busz, durch welche die Existenz von Orthoamiden organischer Säuren nachgewiesen wurde[2]). Es zeigte sich nämlich, dass Piperidin auf Chloroform nur sehr langsam, leichter auf das Methylchloroform, ausnehmend leicht dagegen auf Benzotrichlorid, unter Bildung von Orthopiperidin einwirkt.

---

307. C. Beyer und L. Claisen: Ein Beitrag zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

In jüngster Zeit ist von mehreren Forschern eine Reihe von Thatsachen mitgetheilt worden, welche übereinstimmend darthun, dass sich unter Umständen die Phenylazo- in die Phenylhydrazidgruppe oder auch umgekehrt die letztere in die erstere umlagern kann: Körper, die aus Diazobenzolchlorid und den Natriumsalzen gewisser Methylen-

---

[1]) Wie oben erwähnt wurde, giebt, in Uebereinstimmung hiermit, sulfinsaures Salz mit dem Dibromsubstitut des Monophenylsulfonacetons nicht das entsprechende Diphenylsulfonsubstitut, sondern symmetrisches Diphenylsulfonaceton.

[2]) Ueber Orthoamide des Piperidins, Diese Berichte XX, 3246.

verbindungen entstehen, haben sich als identisch erwiesen, mit solchen, die aus Phenylhydrazin- und gewissen Keto- oder Aldehydoverbindungen erhalten werden.

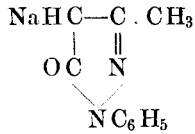
So zeigte R. Meyer im hiesigen Laboratorium, dass das Product aus Diazobenzolchlorid und Natriummalonsäureäther, dem a priori die Formel $C_6H_5N_2 . CH<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2 . C_2H_5\end{matrix}$ beigelegt werden musste, durchaus identisch sei mit der Verbindung, die aus Mesoxalsäureäther und Phenylhydrazin erhalten wird und für die die Formel

$$C_6H_5NH . N:C<\begin{matrix}CO_2 . C_2H_5\\CO_2 . C_2H_5\end{matrix}$$

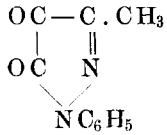
vorauszusetzen war.

Japp und Klingemann erbrachten den Beweis, dass die von ihnen aus Diazobenzolchlorid und Methylacetessigäther dargestellte »Phenylazopropionsäure« nichts anderes sei, als die von E. Fischer aus Phenylhydrazin und Brenztraubensäure erhaltene Phenylhydrazinbrenztraubensäure, und ferner, dass das aus »Benzolazoacetessigäther« entstehende »Benzolazoaceton« keine Azoverbindung, sondern das Hydrazid des von v. Pechmann dargestellten Brenztraubenaldehyds sei.

In allerletzter Zeit bewies Knorr die Identität der aus Diazobenzolchlorid und dem Natriumsalz



erhaltenen Verbindung mit der aus Phenylhydrazin und Rubazonsäure



entstehenden. Für den Phenylazoacetessigäther selbst nimmt V. Meyer deshalb ebenfalls die Hydrazidformel an, weil er an ihm die acidificirende Wirkung des Eintrittes der Phenylazogruppe in organische Verbindungen — die er z. B. beim Phenylazonitromethan constatiren konnte — nicht nur vermisst, sondern sogar den sauren Charakter des Acetessigesters in der Verbindung aufgehoben findet. Die Hydrazidformel bezeichnet er ferner als höchst wahrscheinlich für die Phenylazoderivate der Homologen des Acetessigäthers und des Malonsäureesters. Umgekehrt glaubt Bernthsen aus den tinctoriellen Eigenschaften der aus Acridylaldehyd und Phenylhydrazin entstehenden Verbindung das Vorhandensein der Phenylazogruppe in derselben ableiten zu müssen, wohingegen E. Fischer für die Osazone, zu denen

doch auch das stark färbende Tartrazin zu zählen ist, die Hydrazidformel aufrecht erhält.

Zur Frage nun, ob in den auf zwei verschiedenen Wegen: durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen einerseits oder Phenylhydrazin andererseits erhaltenen und identisch befundenen Verbindungen die Phenylazo- oder Phenylhydrazidgruppe vorhanden, liegt bisher nur eine Experimentaluntersuchung, die oben citirte von Japp und Klingemann vor, welche exact beweisen, dass das Benzolazoaceton wirklich die Hydrazidformel $C_6H_5NH.N:CH.COCH_3$ besitzt. Für alle übrigen Fälle ist diese Frage noch experimentell zu prüfen.

Für einige Verbindungen, die wir durch Wechselwirkung von Diazobenzolchlorid mit den Natriumsalzen einiger β-Diketone und Ketoaldehyde erhielten, konnten wir nun den — wie wir glauben — einwandfreien Beweis erbringen, dass sie wirkliche Benzolazoverbindungen sind, dass also eine Umlagerung in die Hydrazidform nicht stattgefunden hat. Es sind dies die Benzolazoderivate des Acetessigaldehyds, des Acetylacetons und des Dibenzoylmethans. Für die ebenfalls von uns dargestellten analogen Verbindungen des Benzoylaldehyds, des Benzoylacetons, des Benzoyl- und Acetylbrenztraubensäureäthers, die sich physikalisch und chemisch den drei zuerst genannten Körpern gleich verhalten, wird sich die Phenylazoformel wahrscheinlich ebenso beweisen lassen.

Sämmtliche von uns dargestellte Phenylazoderivate sind in Alkali löslich und werden durch Kohlensäure aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Zur Herstellung einer solchen alkalischen Lösung verfährt man am besten so, dass man den betreffenden Azokörper in wenig Alkohol löst, mit viel Wasser verdünnt und zu der entstandenen Emulsion die zur klaren Lösung erforderliche Anzahl Tropfen concentrirter Natronlauge zufügt.

Phenylazoacetessigaldehyd,

$$\begin{array}{l} CH_3CO.CH.CHO \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad N_2.C_6H_5 \end{array}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird das rohe Natriumsalz des Acetessigaldehyds in Wasser gelöst und langsam unter Eiskühlung mit einer verdünnten Diazobenzolchloridlösung versetzt. Sofort scheidet sich der neue Körper — manchmal zunächst ölig, aber dann bald krystallinisch werdend ab. Die gelbrothe Krystallmasse wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, aus dem beim Erkalten — je nach der Concentration der Lösung — dunkelrothe, wie Azobenzol gefärbte dicke oder heller gefärbte, dünnere Prismen anschiessen. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 118°. Bezüglich der Ausbeute sei bemerkt, dass schon nach Verbrauch der Hälfte der berechneten Menge Diazobenzolchloridlösung eine Fällung nicht mehr erfolgt; man darf daraus

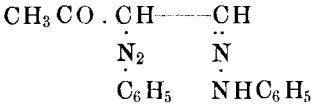
wohl den Schluss ziehen, dass auch in dem rohen Natriumsalz des Acetessigaldehydes nur etwa die Hälfte reinen Salzes enthalten ist.

Die Analyse bestätigt die durch die obige Formel ausgedrückte Zusammensetzung:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	63.17	63.35	63.16	pCt.
H	5.26	5.17	5.26	»
N	14.73	15.07	14.74	»
O	16.84	—	—	»
	100.00.			

Der neue Körper giebt in alkoholischer Lösung mit Kupferacetat eine krystallinische Kupferverbindung.

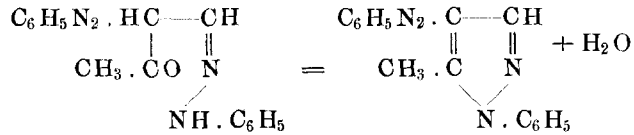
Der Phenylazoacetessigaldehyd verbindet sich sehr energisch mit Phenylhydrazin. Bringt man gleiche Gewichtsmengen der beiden Verbindungen zusammen, so erwärmt sich das Gemisch unter Wasserabscheidung sehr stark, und es entsteht ein fester gelbrother Körper. Leichter und reiner erhält man den Letzteren, wenn man die alkoholische Lösung des Phenylazoacetessigaldehyds mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich schön gelbrothe Nadeln der neuen Verbindung ab, die auch nach nochmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in dem sie sehr schwer löslich sind, den Schmelzpunkt 218° behalten. Die Analyse zeigt, dass die Verbindung die Zusammensetzung des Hydrazides



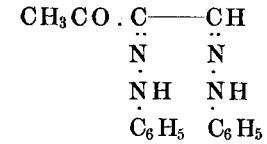
besitzt.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O$	Gefunden		
C	68.57	68.02	68.23	pCt.
H	5.71	5.75	5.88	»
N	20.00	—	—	»
O	5.72	—	—	»
	100.00			

Hatte dieser Körper wirklich die durch obige Formel ausgedrückte Constitution, so musste er bei entsprechender Behandlung ein Molekül Wasser verlieren und wie alle Hydrazide von β-Diketonen ein Phenylazopyrazolderivat liefern.



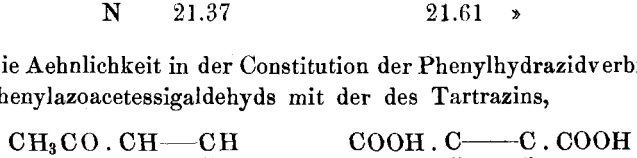
War aber nicht die Phenylazo-, sondern nochmals die Phenylhydrazidgruppe in der Verbindung vorhanden,



so war nicht einzusehen, wie eine solche Wasserabspaltung zu Stande kommen könne. Das Experiment zeigt nun, dass diese Anhydridbildung mit grosser Leichtigkeit stattfindet. Wird das Hydrazid in Eisessiglösung 2—3 Stunden unter Rückfluss gekocht und das Product in Eiswasser gegossen, so erfolgt eine ölige Abscheidung, die alsbald zu mikroskopischen gelben Nadeln erstarrt, die sich schon durch ihre Leichtlöslichkeit in Alkohol als verschieden vom Ausgangsmaterial erweisen. Aus Methylalkohol umkrystallisirt zeigen sie den constanten Schmelzpunkt 112°. In Alkali ist die neue Verbindung unlöslich.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_4$	Gefunden
C	73.28	73.38 pCt.
H	5.34	5.73 »
N	21.37	21.61 »

Die Aehnlichkeit in der Constitution der Phenylhydrazidverbindung des Phenylazoacetessigaldehyds mit der des Tartrazins,



in dem ja vielleicht die Hydrazidgruppe eine Umlagerung in die Azoform erfahren hatte, veranlasste uns, die erstere Verbindung auf ihren Farbstoffcharakter hin zu prüfen. Zu diesem Zweck war es nöthig, eine salzbildende Gruppe in den Atomcomplex derselben einzuführen.

Wir versetzten zu diesem Ende die alkalische Lösung des Phenylazoacetessigaldehyds mit einer alkalischen Lösung von Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure. Es scheidet sich sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, der wahrscheinlich aus dem *p*-sulfosauren Natriumsalz des oben beschriebenen Hydrazides besteht. — Es hat sich nun herausgestellt, dass dieser Körper im schwefelsauren Bade zwar in der Nüance des Tartrazins, jedoch bedeutend schwächer als dieses färbt.

Phenylazoacetylaceton,

$$CH_3 . CO . CH . COCH_3$$
$$N_2 . C_6H_5$$

Diese Verbindung wird analog der des Acetessigaldehydes durch Zusammenmischen der wässrigen Lösungen von Acetylacetonnatrium und Diazobenzolchlorid dargestellt. Es scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag ab, der auf Thontellern getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Bei richtiger Concentration der Lösung scheidet sich der neue Körper in prachtvollen, mehrere Centimeter langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 90° ab.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_2$		Gefunden		
C	64.70	64.14	64.37	pCt.
H	5.88	6.18	6.11	»
N	13.72	13.88	—	»
O	15.70	—	—	»
	100.00			

Diese Verbindung ist isomer mit der von Japp und Klingemann aus »Benzolazoaceton« durch Acetyliren dargestellten Verbindung:

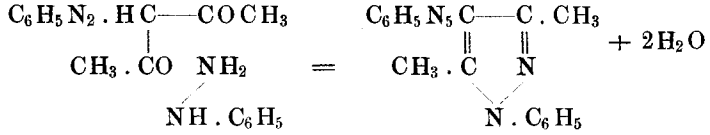
$$CH_3CO . CH : N . N . C_6H_5$$
$$CO$$
$$CH_3$$

Phenylazophenyldimethylpyrazol,

$$C_6H_5N_2 . C — C . CH_3$$
$$\| \quad \|$$
$$CH_3C \quad N$$
$$N . C_6H_5$$

Dieser Körper lässt sich leicht aus Phenylazoacetylaceton und Phenylhydrazin darstellen. Die Isolirung der intermediären einfachen Phenylhydrazinverbindung wurde diesmal unterlassen. — Werden gleiche Gewichtstheile beider Körper im Oelbade auf 130—140° erhitzt, so bemerkt man das Entweichen von Wasserdämpfen. Hat die Entwicklung derselben aufgehört, so löst man in wenig Alkohol und giesst die Lösung in wässrige Salzsäure. Es scheidet sich eine zähflüssige gelbe Masse ab, die beim Stehen in der Kälte erstarrt. Mit einigen Tropfen Salzsäure — zur Entfernung von Phenylhydrazin — versetzter siedender Alkohol nimmt die Krystallmasse auf und scheidet beim Erkalten schöne gelbe Nadeln von constanten Schmelzpunkt 63° ab. Auch diese Verbindung ist in Alkali unlöslich.

Die allerdings nicht scharfstimmende Analyse lässt keinen Zweifel, dass der Körper nach folgender Gleichung entstanden ist:



	Ber. für $C_{17}H_{16}N_4$	Gefunden
C	73.95	74.70 pCt.
H	5.76	6.88 »
N	20.29	— »
	100.00	

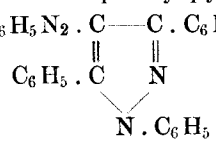
Phenylazodibenzoylmethan,

$C_6H_5CO . CH . COC_6H_5$
$N_2 . C_6H_5$

Aus der kalt gehaltenen wässrig alkoholischen Lösung des Natriumsalzes vom Dibenzoylmethan fällt verdünnte Diazobenzolchloridlösung den neuen Körper als orangefarbenes Krystallpulver, zuweilen ist die Fällung zunächst harzig. Aus siedendem Alkohol wird die Verbindung in Form schöner gelbrother Prismen vom Schmelzpunkt 153—154° erhalten.

	Ber. für $C_{21}H_{16}N_2O_2$	Gefunden	
C	76.83	76.55	76.76 pCt.
H	4.88	5.09	5.13 »
N	8.53	—	— »
O	9.76	—	— »
	100.00		

Phenylazotriphenylpyrazol,



Zur Darstellung dieser Verbindung werden gleiche Gewichtstheile Phenylazodibenzoylmethan und Phenylhydrazin ½ Stunde auf 120 bis 125° erhitzt, wobei Wasser entweicht. Das Product wird nach dem Erkalten mit Benzol aufgenommen und diese Lösung mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung von Phenylhydrazin ausgeschüttelt. Die filtrirte Benzollösung hinterlässt nach dem Verdunsten eine gelbrothe Krystallmasse, die aus siedendem Alkohol um-

krystallisirt wird. Beim Erkalten schiessen gelbrothe Prismen vom constanten Schmelzpunkt 156—157° an.

Der wenig von demjenigen des Ausgangsmateriales differirende Schmelzpunkt, sowie die äussere Aehnlichkeit des Productes mit Ersterem, liessen uns zunächst annehmen, dass wir es mit unverändertem Phenylazodibenzoylmethan zu thun hätten. Indessen unterscheidet sich von diesem der neue Körper frappant durch seine Unlöslichkeit in Alkali. In Petrol- und Essigäther ist er ferner leichter löslich als das einfache Phenylazoderivat.

	Ber. für $C_{27}H_{20}N_4$	Gefunden
C	81.00	81.42 pCt.
H	5.0	5.33 »
N	14.0	14.15 »
	100.0	

Das Natriumsalz der *p*-Sulfosäure des Phenylazodibenzoylmethans wird durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure an Stelle von Diazobenzolchlorid auf die alkalische Lösung von Dibenzoylmethan erhalten:

$$C_6H_5CO.CHNa.COC_6H_5 + C_6H_4\begin{cases} SO_3 \\ | \\ N_2 \end{cases}$$

$$= C_6H_5CO.\underset{\underset{N_2C_6H_4SO_3Na}{|}}{C}H.COC_6H_5$$

4.5 g Dibenzoylmethan werden in 75 g wässerigem Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 0.5 g Natrium in Alkohol gefügt. Das Gemisch wird abgekühlt und 3.7 g Diazobenzolsulfosäure in kleinen Portionen eingetragen. Die Lösung färbt sich roth und erstarrt bald zu einem Brei von Krystallen, die abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt in prächtigen goldgelben Blättchen erhalten wurden.

Durch Ansäuern der heissen Lösung mit Mineralsäuren wird die freie Sulfosäure erhalten, die beim Erkalten in Form eines gelben kleisterartigen Krystallbreies von mikrokrystallinischen Nädelchen erscheint.

Die Sulfosäure färbt im schwefelsauren Bade Wolle grünstichig gelb.

Analog den beschriebenen Phenylazoderivaten wurden ferner noch dargestellt der

Phenylazobenzoylaldehyd,

$$C_6H_5CO.\underset{\underset{N_2.C_6H_5.}{|}}{C}H.CHO$$

Aus Alkohol werden je nach der Concentration gelb bis dunkelrothe Prismen vom Schmelzpunkt 103° erhalten:

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_2$		Gefunden	
C	71.43	71.73	71.91 pCt.
H	4.76	5.06	5.52 »
N	11.11	11.08	— »
O	12.70	—	— »
	100.00.		

Phenylazobenzoylaceton,

$$C_6H_5CO.\underset{\dot{N}_2.C_6H_5}{\dot{C}H}.COCH_3$$

Aus Alkohol gelbrothe Prismen vom Schmelzpunkt 99°.

Ber. für $C_{16}H_{17}N_2O_2$		Gefunden
N	10.52	10.32 pCt.

Phenylazoacetylbrenztraubensäureäther,

$$CH_3CO.\underset{\dot{N}_2.C_6H_5}{\dot{C}H}.CO.COOC_2H_5$$

Aus Alkohol gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 115—116°.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_4$		Gefunden
N	10.68	10.44 pCt.

Phenylazobenzoylbrenztraubensäureäther,

$$C_6H_5CO.\underset{\dot{N}_2.C_6H_5}{\dot{C}H}.CO.COOC_2H_5$$

Gelbrothe Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt 116—117°.

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_4$		Gefunden
N	8.64	8.34 pCt.