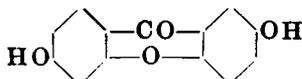


Aus den angeführten Thatsachen ergibt sich folgende aufgelöste Formel für Euxanthon:



Genf. Universitäts-Laboratorium.

276. B. Leuckart und W. Holtzapfel:  
Ueber Azobenzolacetessigsäureamid.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Azobenzolacetessigsäureäthyläther <sup>1)</sup> unter starker Abkühlung einen Strom von Ammoniakgas, so scheiden sich nach einiger Zeit hellgelbe Nadeln ab, und bald darauf erstarrt die Masse zu einem dicken, gelben Krystallbrei. Die Krystalle können durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein gewonnen werden. Die Nadeln schmelzen bei 144.5°.

Die Analysen führten zu folgenden Werthen:

I. 0.1582 g gaben 28.7 ccm Stickstoff bei 19° und 756.5 mm Druck.

II. 0.1665 g gaben 30.1 ccm Stickstoff bei 14° und 743 mm Druck.

III. 0.155 g gaben 27.8 ccm Stickstoff bei 16° und 742 mm Druck.

IV. 0.177 g gaben 0.381 g Kohlensäure und 0.095 g Wasser.

V. 0.2125 g gaben 0.455 g Kohlensäure und 0.112 g Wasser.

VI. 0.145 g gaben 0.3095 g Kohlensäure und 0.0765 g Wasser.

Berechnet	Gefunden					
für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 58.53	—	—	—	58.70	58.35	58.21 pCt.
H 5.36	—	—	—	5.86	5.83	5.87 »
N 20.47	20.76	20.77	20.52	—	—	— »

Diese Werthe stimmen nun auf das Amid der Azobenzolacetessigsäure, doch war die Wahrscheinlichkeit, dass in diesen Nadeln das Amid der betreffenden Säure vorlag, durch das Verhalten dieses Körpers so stark in Frage gestellt, dass ein Urtheil über die Constitution desselben nicht allein auf diesen Werthen begründet werden konnte. Die Krystalle waren in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, ebenso wurden sie durch Kalilauge zum Theil schon in der Kälte, vollständig nach geringem Erwärmen aufgenommen.

Beim Erkalten der Lösung oder beim Ansäuern derselben mit

<sup>1)</sup> V. Meyer, diese Berichte XXI, 11.

verdünnter Salzsäure schied es sich als unverändertes Product aus. Eine Verseifung des Körpers durch concentrirte Kalilauge war nicht zu erreichen. Selbst im geschlossenen Rohre konnte dieselbe durch Kalilauge nicht beobachtet werden.

Durch Schmelzen mit Aetzkali wurde der Körper unter Entweichen von Ammoniakgas und Anilindämpfen vollständig zersetzt.

Diese Unveränderlichkeit durch Kalilauge war es, welche die Annahme, der Körper sei das Amid der Azobenzolacetessigsäure, stark in Zweifel ziehen musste. Der Nachweis, dass trotzdem dieser Körper (das Amid der Azobenzolacetessigsäure) vorlag, wurde durch folgende Umsetzungen ermöglicht. Bei mässigem Kochen der Nadeln mit Zinkstaub und verdünnter Kalilauge entwichen Ströme von Ammoniakgas, gemischt mit Anilindämpfen, gleichzeitig schieden sich an der Oberfläche des Reaktionsgemisches grössere Mengen Anilin aus. Nach der Trennung des Anilins von der wässerigen Lösung, konnten in dieser reichliche Mengen von Essigsäure nachgewiesen werden. Mit dieser so glatten Umsetzung liess sich nun auch sehr wohl die Annahme vereinen, dass die Nadeln Azobenzolacetessigsäureamid wären. In diesem Falle enthielte die Verbindung eine unveränderte Acetylgruppe und müsste deshalb auch mit Phenylhydrazin in Reaction treten können. Durch Kochen mit Phenylhydrazin konnte keine Umsetzung erreicht werden. Eine Vereinigung trat erst ein, als der Körper mit Phenylhydrazin in einem zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt wurde. Beim Oeffnen der Röhre entströmten derselben reichliche Mengen Ammoniakgas und als Rückstand fanden sich in derselben schöne orangefarbige Krystalle. Dieselben lösten sich leicht in Alkohol und heisser Kalilauge. Der Schmelzpunkt lag bei 154.5°.

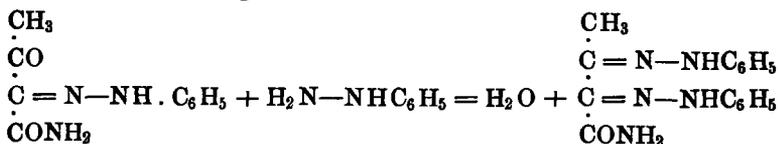
Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.261 g gaben 0.661 g Kohlensäure und 0.128 g Wasser.  
 II. 0.123 g gaben 21 ccm Stickstoff bei 6° und 746 mm Druck.

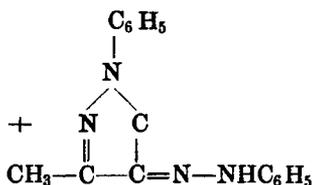
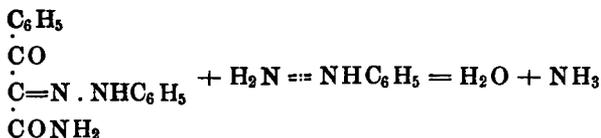
Der Körper hat demnach die Zusammensetzung:  $C_{16}H_{14}N_4O$ .

	Berechnet	Gefunden
C	69.06	69.11 pCt.
H	5.04	5.36 >
N	20.14	20.04 >

Es war nun erwartet worden, dass die Umsetzung mit Phenylhydrazin, im Falle der gelbe Körper das Amid der Azobenzolacetessigsäure sei, in folgender Weise eintreten würde:



Die resultirende Verbindung hätte hiernach die Zusammensetzung  $C_{16}H_{17}N_5O$ . Die bei der Analyse gefundenen Werthe stimmten aber nicht auf eine solche Verbindung, sondern, wie angegeben, auf einen Körper, der Ammoniak weniger enthält als dieser, es musste also bei der Bildung der orangerothen Krystalle ein Molekül Ammoniak abgespalten sein. Der bei der Oeffnung der Röhre bemerkte starke Ammoniakgeruch fand hierdurch die gewünschte Erklärung. Die Umsetzung war hiernach in folgender Weise vor sich gegangen:



Es wäre dies Phenylmethylpyrazolonazobenzol, welche Verbindung von Knorr früher dargestellt ist<sup>1)</sup>. Die von uns erhaltenen Krystalle erwiesen sich nun als vollkommen identisch mit dem von Knorr erhaltenen Phenylmethylpyrazolonazobenzol. Sie waren leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Kalilauge. Der Schmelzpunkt lag bei 155°. Mit dieser Thatsache war auch festgestellt, dass die in Frage gestellten gelblichen Krystalle Azobenzolacetessigsäureamid waren, da ohne die Anwesenheit dieses Körpers die Bildung von Phenylmethylpyrazolonazobenzol nicht zu erklären wäre.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> V. Meyer, diese Berichte XXI, 2121.