

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur alkoholischen Lösung des Chlorhydrats schnell in braungelben, glänzenden Schuppen aus und ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Bei 110° getrocknet entspricht es der Formel $2\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl} + \text{PtCl}_4$.

0.3110 g gaben 0.0535 g Platin.

Berechnet

17.50

Geunden

17.20 pCt.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet kanariengelbe, in siedendem Wasser und Alkohol etwas lösliche Schuppen, das Chromat einen unlöslichen gelben Niederschlag. Das Chlorid, Nitrat und Sulfat der Base sind in Wasser leicht löslich und gelb gefärbt.

Die vorstehend mitgetheilten Resultate erlauben keinen Zweifel, die Auffassung der beschriebenen Substanz als Azoniumbase betreffend. Wir sind damit beschäftigt, diese neue Reaction, welche ein umfangreiches Forschungsgebiet erschliesst, in verschiedenen Richtungen auszuarbeiten und möchten an die Fachgenossen die Bitte richten, uns dieses Arbeitsfeld für einige Zeit zu überlassen. Im Besonderen bemerken wir noch, dass wir die Einwirkung von Benzoin auf *o*-Amidodiphenylamin im Anschlusse an unsere kürzlich mitgetheilte Arbeit über die Indulone ebenfalls beobachtet haben.

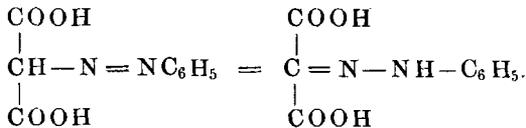
Aachen, 10. April 1891.

Anorgan. Laboratorium der königl. techn. Hochschule.

204. Richard Meyer: Ueber Benzolazomalonsäure.

(Eingegangen am 21. April.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich aus Diazobenzolchlorid und Malonsäureäther die Benzolazomalonsäure dargestellt und den Nachweis geführt, das dieselbe mit der Phenylhydrazonmesoxalsäure²⁾ identisch ist:



¹⁾ Sitzungsbericht der Münchener chem. Gesellschaft vom 1. Juli 1887 (Chemikerzeitung 1887, No. 55; diese Berichte XXI, 118).

²⁾ E. Fischer und Elbers, diese Berichte XVII, 578; Liebig's Ann. 227, 355.

Bald darauf erwiesen Japp und Klingemann¹⁾ die Identität der von ihnen erhaltenen Benzolazopropionsäure mit dem Phenylhydrazon der Brenztraubensäure. Da die allgemeine Frage, welche meine Untersuchung veranlasst hatte, inzwischen von anderer Seite bearbeitet wurde, so habe ich den Gegenstand nicht weiter verfolgt. Nachdem aber soeben H. v. Pechmann²⁾ auf ganz anderem Wege zu der von mir studirten Verbindung geführt wurde, so benutze ich den Anlass, noch einige Beobachtungen über dieselbe zur Kenntniss zu bringen.

Zur Darstellung der Benzolazomalonsäure wurde anfangs Natriummalonsäureäther mit äquivalenten Mengen von Diazobenzolchloridlösung vermischt. Es trat auch sofort Reaction ein, welche sich durch eine dunkelrothe Färbung der Lösung zu erkennen giebt, und es konnte aus dem Reactionsproduct, nach Verseifung des zunächst gebildeten Aethylesters, eine Säure von den äusserst charakteristischen Eigenschaften der Phenylhydrazonmesoxalsäure isolirt werden. Aber die Ausbeute war in Folge von Verharzung eine sehr ungünstige, und es war schwer, die kleine Menge der Verbindung im reinen Zustande zu gewinnen. Viel bessere Resultate erzielte ich, indem ich in ähnlicher Weise verfuhr, wie O. Fischer und E. Hepp³⁾ bei der Darstellung von Benzolazopyrrol etc. Beispielsweise wurde folgendermassen verfahren:

16 g Malonsäureäther wurden in 250 ccm Alkohol gelöst und 100 ccm einer Lösung von 14 g kryst. essigsaurem Natron in 100 g Alkohol von 62 Vol. pCt. hinzugefügt. Zu der in einer Kältemischung befindlichen Flüssigkeit wurde nun ganz allmählig eine gleichfalls stark gekühlte, dem Malonsäureäther äquivalente Lösung von Diazobenzolchlorid gebracht, welche $\frac{1}{2}$ Mol. überschüssiger Salzsäure enthielt. Ihre Concentration entsprach 2 Mol. = 186 g Anilin im Liter, das überschüssige $\frac{1}{2}$ Mol. Salzsäure wurde erst im Laufe der Diazotirung zugefügt, um das Auskrystallisiren von salzsaurem Anilin zu verhindern. — Die Reaction entwickelt Wärme; man bewirkt deshalb die Mischung recht langsam, damit die Temperatur 0° nicht erreicht. — Die gelbgefärbte Lösung wurde gewöhnlich über Nacht stehen gelassen, darauf der Alkohol abdestillirt, wobei schwache Stickstoffentwicklung beobachtet wurde. Zur Verseifung des gebildeten Benzolazomalonsäureäthers wurden einige Stücke festen Aetznatrons hinzugefügt. Es erfolgt sofort eine heftige Reaction unter Aufkochen und massenhaftem Entweichen von Alkoholdämpfen; plötzlich erstarrt die ganze Masse durch Ausscheidung von benzolazomalon-

¹⁾ Diese Berichte XX, 3284.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 866.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2251.

saurem Natron, welches in der starken Natronlauge schwer löslich ist. Es wurde in heissem Wasser gelöst, durch Glaswolle filtrirt, abgekühlt und mit Salzsäure gefällt. Die freie Benzolazomalonsäure wird dadurch als schön gelber, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten. Ihre Menge betrug bei mehreren Operationen z. B. 6.8—7.2—8 g. Der Schmelzpunkt war aber noch etwas zu niedrig. Zur Reinigung löst man in heisser Sodalösung, filtrirt von dunklen, ungelösten Beimengungen ab und fällt die sehr verdünnte, kochend heisse Lösung mit Salzsäure. Man erhält so die Benzolazomalonsäure unmittelbar rein; sie bildet feine gelbe Nadeln, welche, in Uebereinstimmung mit den Angaben von E. Fischer und Elbers bei 163—164° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. Schliesslich kann man die Säure noch aus heissem, 50procentigem Alkohol umkrystallisiren, wodurch der Schmelzpunkt aber nicht mehr geändert wird.

Ich habe die Darstellungsmethode etwas eingehend besprochen, weil von der genauen Einhaltung der angegebenen Bedingungen der Erfolg der Operation wesentlich abhängt.

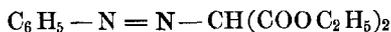
Einige Versuche wurden angestellt, um die Zersetzungsproducte kennen zu lernen, welche beim Schmelzen der Benzolazomalonsäure auftreten. Es wurde festgestellt, dass das entwickelte Gas zum überwiegend grössten Theil aus Kohlensäure, neben etwas Stickstoff besteht; ferner wurden kleine Mengen von Ammoniak und Anilin aufgefunden. Aus dem dunklen, amorphen Schmelzrückstande konnten charakterisirbare Verbindungen nicht isolirt werden.

Benzolazomalonsaures Silber, $C_6H_5-N=N-CH(CO_2Ag)_2$, fällt als hellgelber Niederschlag, wenn man die Säure mit heissem Wasser und der eben nöthigen Menge Ammoniak in Lösung bringt und mit der äquivalenten Menge Silbernitrat versetzt. Das Salz verpufft beim Erhitzen, seine Analyse wurde deshalb durch vorsichtiges Abrauchen mit Schwefelsäure, Glühen und Wägen des rückständigen Silbers ausgeführt:

	Berechnet	Gefunden
Ag	51.19	51.28 pCt.

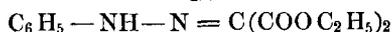
Benzolazomalonsaures Aethyl. Um die Frage zu entscheiden, ob die Benzolazomalonsäure ein wahrer Azokörper oder ein Hydrazon ist, wurde der Aethyläther dargestellt. Je nachdem dieser Verbindung die eine oder die andere der beiden Formeln

I.



oder

II.



zukommt, musste sie ein verschiedenes Verhalten zeigen. Der Körper I. sollte sauer, II. dagegen neutral sein. — Ein Versuch, die Benzolazomalonsäure durch Salzsäuregas in alkoholischer Lösung zu ätherificiren, führte zu einem wenig befriedigenden Resultate. Es wurde deshalb die Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz versucht. Die Reaction beider Körper ist so heftig, dass die Masse zum grössten Theile aus dem Gefässe geschleudert wurde. Es konnte aber doch eine kleine Menge eines, in gelben Nadeln krystallisirenden, bei 114° schmelzenden Körpers erhalten werden. Die Einwirkung lässt sich genügend mässigen, wenn man das Aethyljodid mit absolutem Alkohol verdünnt, und wird durch Kochen am Rückflusskühler beendet. Aus der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung konnte der Ester durch Abdunsten des Alkohols und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein erhalten werden. Er bildet lange, haarfeine, gelbe Nadeln, welche sich verfilzen und bei 114° ohne Zersetzung schmelzen. Er löst sich schon in kalter Sodalösung und wird daraus durch Salzsäure unverändert wieder abgeschieden. Für die Frage nach der Constitution der Benzolazomalonsäure beweist aber diese Thatsache nichts, denn die Analyse führte zu dem auffallenden Ergebniss, dass aus dem neutralen Silbersalze durch Umsetzung mit Aethyljodid nicht der neutrale, sondern der saure Aethyläther, $C_6H_5 \cdot N = N - CH < \begin{matrix} COOH \\ COO C_2H_5 \end{matrix}$, entstanden war:

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_9H_6N_2O_4 (C_2H_5)_2$	für $C_9H_7N_2O_4 \cdot C_2H_5$	I.	II.
C	59.09	55.93	56.30	— pCt.
H	6.06	5.08	5.42	— »
N	10.61	11.86	—	11.99 »

Dieselbe Verbindung hat soeben v. Pechmann¹⁾ durch Oxydation des Isoxazoldicarbonsäureäthers erhalten; seine Angaben stimmen mit meinen Beobachtungen genau überein. Die von ihm aufgefundenen, charakteristischen Farbenreactionen der Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Kaliumdichromat bezw. Eisenchlorid zeigt mein Präparat in gleicher Weise. Uebrigens giebt die freie Benzolazomalonsäure in schwefelsaurer Lösung dieselben Reactionen.

Die Bildung des sauren Aethers an Stelle des neutralen kann wohl nur in einem Wassergehalt der angewandten Reagentien, und einer in Folge dessen eintretenden partiellen Verseifung gesucht werden. Es wurde deshalb der Versuch wiederholt, und sowohl das Aethyljodid, als der zur Verdünnung dienende Alkohol vorher getrocknet. Der Erfolg war aber wieder derselbe — wohl ein neuer Beweis, wie schwer es ist, dem Alkohol das Wasser vollkommen zu entziehen. —

¹⁾ loc. cit.

Ein Versuch, bei welchem absoluter Aether als Verdünnungsmittel diente, fiel nicht besonders günstig aus.

Die Frage nach der Constitution der Benzolazomalonsäure konnte also auf diesem Wege nicht gelöst werden.

Nachdem Japp und Klingemann¹⁾ gezeigt haben, dass das Benzolazoacetone kein Azokörper, sondern ein Hydrazone ist, Beyer und Claisen²⁾ dagegen für die Benzolazoderivate des Acetessigaldehyds, des Acetylacetons und des Dibenzoylmethans den entgegengesetzten Nachweis wahrer Azoverbindungen geführt haben, muss vorläufig die Frage nach der Constitution der Benzolazomalonsäure, ebenso wie nach derjenigen der Tartrazine als offen betrachtet werden³⁾.

Techn. Hochschule Braunschweig.

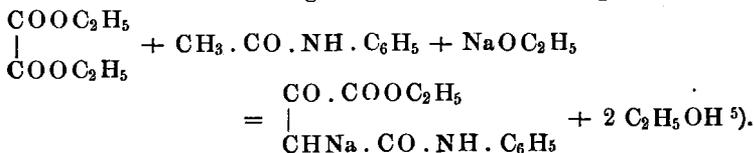
Laboratorium für analytische und technische Chemie.

205. Wilhelm Wislicenus und Wilhelm Sattler: Ueber die Vereinigung von Oxalester mit Aniliden⁴⁾.

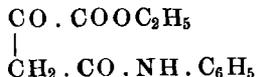
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. April.)

In gleicher Weise, wie aus Oxalester und Essigester der Oxallessigester entsteht (vergl. die früheren Mittheilungen, bezw. Ann. Chem. Pharm. 246, 315), lässt sich auch das Anilid des Oxal-
essigesters durch die Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxal-
ester und Acetanilid darstellen. Es entsteht dabei eine krystal-
lisirende Natriumverbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}NO_4Na$:



Das aus dieser Natriumverbindung durch Säuren abgeschiedene Anilid des Oxallessigesters oder Aethoxalacetanilid



¹⁾ Diese Berichte XX, 3398.

²⁾ Ebendasselbst XXI, 1697.

³⁾ S. auch V. Meyer, diese Berichte XXI, 12.

⁴⁾ Dissertation von W. Sattler, Würzburg 1890.

⁵⁾ Analog der Gleichung von Claisen u. Lowman, diese Berichte XX, 651.