

Das durch freiwillige Zersetzung gebildete basische Oel wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, ein geringer, darin unlöslicher Rest nicht näher untersucht. Die saure Lösung enthält ein Gemenge von Phenylhydrazin und Acetonphenylhydrazon, welche, nachdem sie durch Alkali wieder abgeschieden waren, durch Oxalsäure getrennt werden konnten.

Phenylhydrazin. Versetzt man die Auflösung des Basengemisches in 50 procentigem Alkohol mit alkoholischer Oxalsäurelösung, so fällt oxalsaures Phenylhydrazin aus. Die daraus gewonnene Base reducirte kalte Fehling'sche Lösung und lieferte mit Brenztraubensäure deren bei 169° schmelzendes Phenylhydrazon.

Acetonphenylhydrazon. Aus dem Filtrat vom Oxalat wurde der Alkohol abdestillirt, der alkalisch gemachte Rückstand mit Aether extrahirt und das so gewonnene gelbe Oel bei einem Druck von 20 mm destillirt, wobei es bei 195—200° überging. Es wurde wie das von Reisenegger¹⁾ beschriebenen Acetonphenylhydrazon durch Fehling'sche Lösung nicht verändert. Da es beim Zusammenschmelzen mit Chlorzink nach E. Fischer²⁾ Pr-2-Methylindol mit allen seinen Eigenschaften (Schmp. 59°) lieferte, ferner auch den verlangten Stickstoffgehalt zeigte,

Berechnet für $C_9H_{12}N_2$	Gefunden
N 18.9	19.2 pCt.

so ist die Identität des Körpers mit dem Phenylhydrazon des Acetons nachgewiesen.

531. H. v. Pechmann und K. Jenisch: Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonensäure.

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

(Eingegangen am 28. October.)

Gegen die Annahme, dass bei der Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf gewisse aliphatische Verbindungen, welche ein Methylen mit beweglichen Wasserstoffatomen enthalten, immer gemischte Azokörper entstehen müssen, erhoben sich schon Bedenken, als die Unlöslichkeit des sogenannten Benzolazoacetessigäthers in Alkalien beob-

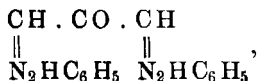
¹⁾ Diese Berichte XVI, 662.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 126.

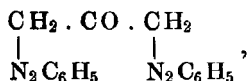
achtet wurde¹⁾, mehr aber noch als R. Meyer²⁾ die Identität der aus Diazobenzolchlorid und Malonsäureäther entstehenden Verbindung mit dem Mesoxalsäure-phenylhydrazon entdeckte. Noch unhaltbarer wurde sie, als Japp und Klingemann³⁾ nachwiesen, dass das aus Diazobenzol und Acetessigsäure entstehende sogenannte Benzolazoacetone kein Azokörper, sondern ein Phenylhydrazon des Methylglyoxals sei. Als dann bald darauf Claisen und Beyer⁴⁾ zeigten, dass Diazobenzol mit Benzoylacetone und anderen ähnlichen 1.3-Diketoverbindungen wiederum zu Azokörpern zusammentritt, so war es klar, dass die Reaction in verschiedenem Sinne verlaufen kann, und dass man bis auf Weiteres in jedem einzelnen Fall untersuchen muss, ob eine Azo- oder Hydrazinverbindung entstanden ist. Vorläufig scheinen diese Beobachtungen zu der Annahme zu drängen, dass das Diazobenzol in zwei tautomeren Formen reagiren kann, indem es einerseits in der Diazoform $C_6H_5N=NOH$ zu Azoverbindungen, andererseits als Nitrosamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$ zu Hydrazinderivaten führt⁵⁾, ohne dass die massgebenden Bedingungen für den Verlauf der Reaction im Allgemeinen bekannt sind⁶⁾.

Wie schwierig es bis jetzt ist, über die Natur der entstehenden Verbindung Etwas vorauszusagen, zeigt die Beobachtung, über welche in den folgenden Zeilen berichtet wird.

Während man bekanntlich aus Acetessigsäure und Diazobenzol in essigsaurer Lösung ein Phenylhydrazon erhält, liefert Acetondicarbonsäure unter denselben Bedingungen mit Diazobenzol zusammengebracht unvermutheter Weise nicht das erwartete ω -Dihydrazon des Mesoxalaldehydes,



sondern die damit isomere Azoverbindung:



welche wir als Disbenzolazoacetone bezeichnen werden.

¹⁾ Züblin, diese Berichte XI, 1418; V. Meyer, diese Berichte XXI, 12.

²⁾ Diese Berichte XXI, 118.

³⁾ Diese Berichte XX, 3398; Ann. Chem. Pharm. 247, 190.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 1697.

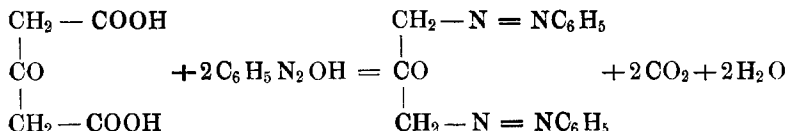
⁵⁾ Vgl. Japp und Klingemann, diese Berichte XXII, 3400.

⁶⁾ Dass die Natur des Reactionsproductes nicht nur von der Art der mit Diazobenzol zu paarenden Verbindung, sondern auch von den Bedingungen, unter welchen Ersteres zur Wirkung kommt, abhängt, ist zweifellos. Während man z. B. nach dem von R. Meyer befolgten Verfahren aus Malonsäureäther und Diazobenzolchlorid Phenylhydrazon-mesoxalsäure erhält, liefert

Disbenzolatoacetone.



Diese Verbindung entsteht unabhängig von den Mengenverhältnissen der Componenten, wenn man Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure am besten in essigsaurer Lösung einwirken lässt, nach der Gleichung



50 g rohe Acetondicarbonsäure, deren Gehalt vorher bestimmt worden ist¹⁾, werden in einer grossen Porzellanschale in der fünf-fachen Menge in Wasser gelöst und die Lösung durch hineingeworfene Eisstücke kalt gehalten. Dazu giebt man unter Umrühren zuerst Diazobenzolchloridlösung, welche aus der obiger Gleichung entsprechenden Quantität Anilin hergestellt ist, und hierauf krystallisirtes Natriumacetat in genügender Menge. Unter Kohlensäureentwicklung scheidet sich allmählich ein rother Niederschlag ab, welcher sich nach mehrstündigem Stehen nicht mehr vermehrt. Er wird abgesaugt, ausgewaschen, auf dem Wasserbade getrocknet und mit Benzol oder Lignoïn ausgewaschen, bis diese Lösungsmittel nur noch schwach gefärbt ablaufen. Der Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelbrothe, sternförmig gruppirte flache Nadeln verwandelt. Ausbeute im Durchschnitt 35 g.

Die mehrmals im Alkohol umkrystallisirte Verbindung wurde analysirt.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	Gefunden	
C	67.7	68.0	67.6 pCt.
H	5.3	5.4	5.3 »
N	21.1	21.2	21.3 »

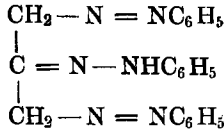
Schmelzpunkt 175—176⁰, wobei lebhafte Zersetzung. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Lignoïn. Besitzt schwach basische und schwach saure Eigenschaften. In concentrirten Mineralsäuren mit tief violetter Farbe löslich. Concentrirte Salzsäure fällt aus der alkoholischen Lösung blaue Nadelchen, welche an der Luft unter Säureverlust roth werden. Löslich in kochender Natronlauge. Versetzt man die rothgelbe alkoholische Lösung mit Wasser bis zur

trocknes Diazobenzolsulfat in alkoholischer Lösung eine andere in rothen Nadeln krystallisirende, vermuthlich schon einmal von v. Richter und Münzer, diese Berichte XVII, 1930, beobachtete Verbindung, welche wir untersuchen werden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 261, 157.

Trübung, dann mit Alkali, so entsteht eine tief orangerothe Flüssigkeit, woraus verdünnte Salzsäure die unveränderte Substanz ausfällt. Essigsäureanhydrid ist ohne Einwirkung, woraus folgt, dass kein Hydrazon vorliegt. Durch Natriumamalgam oder Schwefelammon wird die alkoholische Lösung nicht verändert, leicht dagegen durch Zinnchlorür und Salzsäure entfärbt; im Reductionsproduct, dessen Geruch an Acetamid erinnert, sind natürlich Anilin und wahrscheinlich Diamidoaceton enthalten. Lässt man Phenylhydrazin auf die Disazoverbindung einwirken, so erhält man ein Hydrazon, wodurch die Anwesenheit der Ketongruppe nachgewiesen ist.

Disbenzolatoacetonephenylhydrazon.



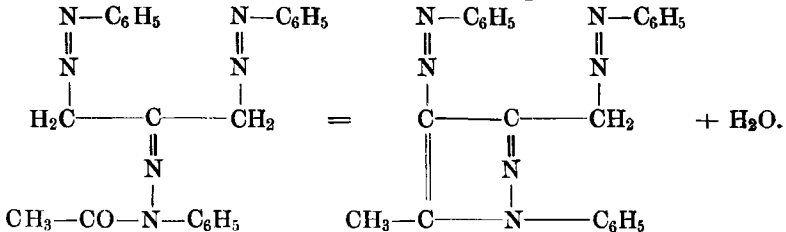
Gleiche Theile der Componenten eine halbe Stunde lang im Oelbad auf 120° erhitzt liefern nach dem Erkalten einen gelben Krystallbrei, der abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Ber für C ₂₀ H ₂₁ N ₆		Gefunden	
C	70.8	70.4	70.6 pCt.
H	5.6	5.7	5.7 „
N	23.6	23.7	— „

Gelbe, sechseitige Blättchen, Schmelzpunkt 166°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Ligroin. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren. Durch concentrirte Salzsäure wird die gelbe alkoholische Lösung roth; concentrirte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Zusatz von Wasser roth wird.

Pyrazolderivat aus dem Hydrazon und Essigsäureanhydrid.

Besitzt die vorstehend beschriebene Verbindung die angegebene Constitution, so muss sie ein Monoacetylderivat liefern. Durch Essigsäureanhydrid wird sie in der That leicht verändert. Das Reactionsproduct ist aber nicht die erwartete Acetylverbindung, sondern ein Pyrazolderivat, welches durch innere Condensation und Wasseraustritt daraus entstanden ist nach folgender Gleichung:



Die Verbindung könnte nach bekannten Prinzipien als 1-Phenyl-3-Benzolazomethyl-4-Benzolazo-5-Methylpyrazol bezeichnet werden.

Zur Darstellung wurde das Hydrazon mit der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, bis aus einer herausgenommenen Probe durch Wasser keine sechsseitigen Täfelchen, sondern nur Nadelchen ausgefällt wurden, was nach 20 Minuten der Fall war. Dann wurde mit Wasser zersetzt und der Niederschlag mehrmals aus Alkohol, dann aus Lignoïn umkrystallisirt.

Ber. für $C_{23}H_{20}N_6$		Gefunden	
C	72.6	72.7	72.2 pCt.
H	5.3	4.9	4.9 »
N	22.1	22.3	— »

Goldglänzende Blättchen aus Lignoïn, Nadeln aus Eisessig. Schmp. 125°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction, woraus ebenfalls hervorgeht, dass kein Hydrazon, sondern ein Azokörper vorliegt. Nach Constitution und Eigenschaften erinnert die Verbindung an zwei früher beschriebene Benzolazopyrazole, bezüglich welcher auf diese Berichte XXIII, 3383—3386 verwiesen wird.

Nachschrift. Der in vorstehenden Zeilen versuchte Nachweis, dass das aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol in essigsaurer Lösung entstehende Product nicht das anfänglich vermuthete ω -Phenyl-dihydrazon des Mesoxalaldehyds, sondern Disbenzolazoacetone sei, erhält dadurch eine weitere Stütze, dass Bamberger und Wulz (diese Berichte XXIV, 2793) aus Aceton, Diazobenzol und freiem Alkali allem Anschein nach das oben genannte Phenylhydrazon des Mesoxalaldehyds erhalten haben, welches sich als völlig verschieden von der hier beschriebenen Verbindung erwiesen hat, wie aus einer Vergleichung folgender Eigenschaften hervorgeht: Schmp. des Azokörpers 175—176°, des Hydrazons 134—135°. Der Azokörper löst sich in Natronlauge, das Hydrazon nicht. In Benzol ist der Azokörper in der Kälte fast gar nicht, das Hydrazon dagegen leicht löslich. Die violette Lösung der Azoverbindung in concentrirter Schwefelsäure ist viel blauer als die des isomeren Hydrazons; auf Zusatz von etwas Wasser wird erstere fast farblos, letztere roth.

Wir bemerken noch, dass bei der Einwirkung von Acetondicarbonsäure auf Diazobenzolchlorid in Gegenwart von überschüssigem Alkali weder Disbenzolazoacetone noch die Verbindung von B. und W. entsteht, sondern ein alkaliumlöslicher, in dunkelrothen glänzenden Blättchen krystallisirender Körper, der, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, bei 160° schmilzt und von concentrirter Schwefelsäure mit

schön blauer Farbe aufgenommen wird, welche durch Wasser in Roth übergeht. Auf Wunsch des Hrn. Bamberger, welcher uns soeben mittheilt, diesen Körper ebenfalls und zwar aus Aceton erhalten zu haben, verzichten wir auf die weitere Untersuchung desselben.

532. Eug. Bamberger: Ueber das symmetrische Bisphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds.

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

(Eingegangen am 29. October.)

Die Herren Japp und Klingemann¹⁾ haben eine vortreffliche Darstellungsmethode des von Victor v. Richter und Münzer²⁾ entdeckten Benzolazoacetons aufgefunden, welche in der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf freie Acetessigsäure besteht. Zugleich haben sie in aller Strenge den Nachweis geführt, dass jenes Keton das Hydrazon des Brenztraubenaldehyds darstellt, also durch die Formel $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)$ wiederzugeben ist. Sie vertauschten auch den Namen der Entdecker mit der rationelleren Bezeichnung »Brenztraubenaldehydrazon«.

Ich habe mich — genau der Vorschrift von Japp und Klingemann folgend — von der Zweckmässigkeit ihrer Methode überzeugt, indess bei dieser Gelegenheit beobachtet, dass das Brenztraubenaldehydrazon nicht das einzige Product jener Reaction ist. Als Begleiter desselben trifft man eine zweite Substanz, welche — bezogen auf die Menge des Acetessigäthers — in einer Quantität von wenigstens zwei bis drei Procent entsteht und auf folgende Weise isolirt werden kann.

Das beim Vermischen von Acetessigsäure, Diazobenzolchlorid und Natriumacetat ausfallende Brenztraubenaldehydrazon erscheint aus Benzol krystallisirt in stark glänzenden Prismen, welche statt der dem reinen Keton eigenen gelben Lederfarbe eine orangerothe Nuance zeigen; dieselbe wird durch jene zweite in den Benzolmutterlaugen verbleibende Substanz verursacht. Lässt man nämlich das Filtrat verdunsten, so hinterbleibt ein schwarzer, fadenziehender Theer, welcher nur einige Zeit auf porösem Porzellan zu verweilen braucht,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **247**, 217.

²⁾ Diese Berichte **XVII**, 1928.