

mal. Zwischen dem Einfluss des Isobutyls und Aethyls ist die Verschiedenheit eine ganz geringe, doch liegt sie wohl ausserhalb des Gebietes der Versuchsfehler. Bemerkenswerth ist die grosse Verschiedenheit zwischen der isomeren Aethyl- und Dimethylitamalsäure (vergl. *n*-Oxycapronsäure und Oxyisocapronsäure ¹⁾), indem bei letzterer die Wasserabspaltung doppelt schneller geht als bei ersterer. Isopropyl übt den grössten Einfluss aus.

Es würde von grossem Interesse sein, die Affinitätscoefficienten der betreffenden Oxysäuren durch Ermittlung ihres elektrolytischen Dissociationsgrades zu bestimmen. Dies wird aber mit Hinsicht auf die Unbeständigkeit der Säuren kaum auszuführen sein. Aus den Bestimmungen Walden's ²⁾ der Affinitätscoefficienten der monoalkylsubstituirten Bernsteinsäuren geht indessen hervor, dass die Alkyle in verhältnissmässig geringem Grade auf die Grösse der Coefficienten einwirken und gar nicht nach derselben Reihe wie oben angegeben.

Die Ursache dieses verschiedenen Einflusses der Radicale in Bezug auf Lactonbildungsgeschwindigkeit muss wohl auf räumlichen Configurationsverhältnissen beruhen. Es wäre aber noch zu früh, in dieser Hinsicht irgend welche Speculationen zu machen.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

474. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure.

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

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Die bei der Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf verschiedene Fettkörper mit leicht ersetzbaren Wasserstoffatomen, namentlich auf 1.3-Diketoverbindungen, sich abspielenden Vorgänge sind noch in ein gewisses Dunkel gehüllt, weil man nach den vorliegenden Erfahrungen nicht vorhersagen kann, ob dabei Hydrazone oder gemischte Azoverbindungen entstehen.

Die Erkenntniss naher Beziehungen zwischen beiden Körperschaften datirt von der wichtigen Entdeckung R. Meyer's ³⁾, dass

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. VIII.

³⁾ Diese Berichte XXI, 118; XXIV, 1241.

die Benzolazomalonsäure aus Malonsäure und Diazobenzol identisch ist mit dem Mesoxalsäure-phenylhydrazon aus Mesoxalsäure und Phenylhydrazin. Diese Verbindung wird, obwohl der strenge Beweis dafür noch aussteht, allgemein als ein Hydrazon aufgefasst, und mit Recht, denn sie giebt nicht nur die Bülow'sche Reaction, sondern wird auch, wie ich gesehen habe, in Form ihres sauren Esters beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid leicht acetylirt, was mit der Hydrazonformel $C_6H_5NH.N:C(COOH)_2$, nicht aber mit der Azofornel $C_6H_5N:N.CH(COOH)_2$ in Einklang zu bringen ist.

Wie R. Meyer betont, erhält man dieses Hydrazon aus Malonsäureester nur bei Einhaltung gewisser Bedingungen. Unter davon abweichenden Umständen entsteht, wie ich vor einem Jahr beiläufig mittheilte²⁾, ein anderer, in rothen Nadeln krystallisirender Körper. Da demnach die Reaction zwischen Malonsäure und Diazobenzol je nach den Versuchsbedingungen verschieden ausfällt, war sie möglicherweise besonders geeignet, die bei der Einwirkung von Diazobenzol auf 1.3-Diketoverbindungen stattfindenden Vorgänge aufzuklären. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde das Verhalten der Malonsäure gegen Diazobenzol eingehender studirt.

Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Malonester liegen ausser der bekannten Arbeit von R. Meyer nur eine Beobachtung von P. Griess³⁾ und eine Notiz von v. Richter und Münzer⁴⁾ vor. Das Verhalten der freien Malonsäure scheint noch nicht untersucht worden zu sein.

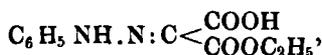
Ich liess daher zunächst äquivalente Mengen von Diazobenzolchlorid und Malonsäure in essigsaurer Lösung auf einander wirken, bekam dabei aber statt des erwarteten Mesoxalsäure-hydrazons einen in feinen rothen Nadelchen sich abscheidenden Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_4$ (Schmp. 116—119°). Als hierauf die Natriumverbindung des Malonesters in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Diazobenzolchlorid behandelt wurde, entstand statt Mesoxalsäure-hydrazon wieder ein rother Körper, welcher, je nachdem Methyl- oder Aethylalkohol als Lösungsmittel Verwendung gefunden hatte, die Formel $C_{15}H_{14}N_4O_2$ (Schmp. 135°) oder $C_{16}H_{16}N_4O_2$ (Schmp. 117.5°) besass. Beide Verbindungen liefern bei der Verseifung die nämliche Säure $C_{14}H_{12}N_4O_2$ (Schmp. 162—163°), aus welcher sie durch Esterificirung wieder dargestellt werden können, so dass sie als Methyl- und Aethylester dieser Säure betrachtet werden müssen.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3256 Anm.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 962.

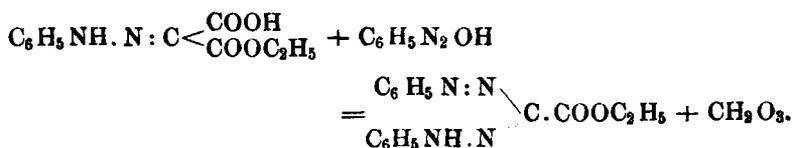
³⁾ Diese Berichte XVII, 1930.

War die Constitution dieser Verbindungen vorerst auch noch unbekannt, so konnte doch aus ihrem hohen Stickstoffgehalt — die Moleculargrösse stand fest — gefolgert werden, dass sie aus Malonsäure durch den Eintritt von zwei Molekülen Diazobenzol entstanden waren und dass dieselben und ähnliche Substanzen sich bilden müssten, wenn zwei Diazobenzole etappenweise in die Malonsäure eingeführt werden. Dieser Gedanke war so zu verwirklichen, dass man an Stelle der Malonsäure das Mesoxalsäure-hydraxon mit Diazobenzol behandelte. Zunächst wurde statt dieser Verbindung ihr saurer Ester,



verwendet, welcher als Abfallproduct bei einer anderen Arbeit leicht zugänglich war — ein glücklicher Griff, weil dadurch ohne Schwierigkeit ein klares Bild von den bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure stattfindenden Vorgängen aufgerollt wurde.

Lässt man auf das Natronsalz des Mesoxalestersäure-hydraxons eine äquimoleculare Menge Diazobenzolchlorid einwirken, so tritt unter gleichzeitiger Abspaltung des Carboxyls die Benzolazogruppe an deren Stelle nach der Gleichung:



Der Vorgang erinnert u. A. an die von Limpricht¹⁾ und von v. Kostanecki und Zibell²⁾ beobachtete Bildung von Oxyazobenzol aus *p*-Oxybenzoesäure und Diazobenzol, wobei ebenfalls die Carboxylgruppe durch die Azogruppe verdrängt wird. Obiger Formel entsprechend ist die neue Verbindung nichts anderes als das Hydraxon des Benzolazoglyoxylsäureesters. Um die Nomenclatur der Azohydraxone, wie man Verbindungen, welche gleichzeitig Azokörper und Hydraxone sind, nennen kann, zu vereinfachen, wird für die allen

Azohydraxonen gemeinsame Gruppe $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{N:N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N} \end{matrix} \begin{cases} \diagdown \\ \diagup \end{cases} \text{C}$ die Bezeichnung

Formazyl vorgeschlagen.

Dies geschieht im Einverständniss mit Herrn Bamberger, welcher unabhängig von mir und auf anderem Wege zu derselben Körpergruppe und, wie aus seiner gleichzeitigen Publication hervorgeht, auch zu denselben Resultaten gelangt ist. Das oben genannte

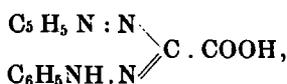
¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 336.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1696.

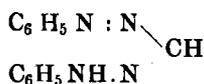
Azohydrazon wird demnach als Formazylcarbonsäureäthylester beschrieben werden¹⁾.

Der Formazylcarbonsäureäthylester erwies sich als identisch mit dem oben erwähnten, aus Natriummalonester und trockenem Diazochlorid in alkoholischer Lösung entstehenden Körper vom Schmelzpunkt 117.5°, dessen Bildung, wie auch die des Methylesters in Holzgeistlösung, auf diesem Wege sich jetzt einfach erklärt.

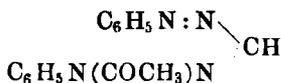
Mit dieser Annahme steht auch die Bildung einer Acetylverbindung durch Essigsäureanhydrid und die Verseifbarkeit zu der schon genannten Säure, dem Hydrazon der Benzolazoglyoxylsäure oder einfacher Formazylcarbonsäure (Schmp. 102—103°)



im Einklang. Ferner geht diese Säure, wie es die Formel verlangt, durch Kohlensäureabspaltung in das rothe Hydrazon des Benzolazoformaldehyds, d. i. Formazylwasserstoff

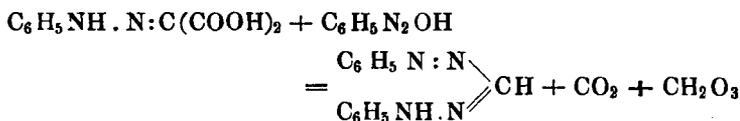


über, während beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Acetylierung die gelbe Acetylverbindung



vom Schmp. 188—189° entsteht, welche durch Kali wiederum zu der vorgenannten Verbindung verseift wird.

Der Formazylwasserstoff erwies sich als identisch mit dem schon angeführten Product aus freier Malonsäure und Diazobenzol, dessen Bildung einfach so zu erklären ist, dass das zunächst entstehende Mesoxalsäurehydrazon sich sofort mit einem zweiten Molekül Diazobenzol unter Kohlensäureabspaltung nach der Gleichung:

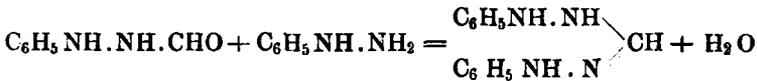


umsetzt. Bemerkenswerth ist, dass diese Reaction bei der Einwirkung äquimolecularer Mengen von Malonsäure und Diazobenzol, ja auch bei

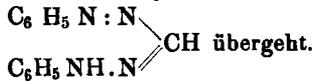
¹⁾ Bezüglich der Nomenclatur von Azohydrazonen, in welchen an Stelle von Phenyl sich andere Gruppen befinden, verweise ich auf die Mittheilung von Hrn. Bamberger.

noch grösserem Ueberschuss der Säure, als Hauptreaction verläuft, während man unter diesen Umständen doch lediglich die Bildung von Mesoxalsäurehydrazon erwarten sollte.

Es mag hier eingeschaltet werden, dass die nämliche Verbindung auch nach einer principiell verschiedenen Reaction neben Formylphenylhydrazin entsteht, wenn Ameisenester und Phenylhydrazin mit einander erhitzt werden. Diese Bildungsweise ist so zu deuten, dass die zuerst entstandene Formylverbindung ein zweites Molekül Phenylhydrazon aufnimmt:



und der so gebildete Hydrazokörper durch Oxydation¹⁾ unter Wasserstoffverlust in das Azohydrazon

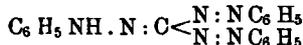


Die bisher aufgezählten Verbindungen entstehen durch Eintritt einer Benzolazogruppe in das Molekül des Mesoxalsäurehydrazons. Damit ist aber die Reactionsfähigkeit des letzteren gegen Diazobenzol nicht erschöpft, sondern es vermag noch eine zweite Benzolazogruppe zu binden. Lässt man nämlich auf den Ester, welcher aus dem Mesoxalestersäurehydrazon und Diazobenzol entsteht oder besser

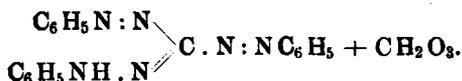


auf's Neue Diazobenzol einwirken, so wiederholt sich die vorhergegangene Reaction, indem das Carboxyl wieder durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ verdrängt wird:

¹⁾ Bemerkenswerth ist, dass bei dieser Hydrazoverbindung die zwei Wasserstoffatome der Hydrazogruppe wegoxydirt werden, während die sonst so ähnliche Phenylhydrazidoessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.CH}_2\text{COOH}$ bei der Oxydation je ein Wasserstoffatom der Methylene- und der benachbarten Imidogruppe verliert und in das Hydrazon der Glyoxylsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N:CH.COOH}$ übergeht. (Elbers, Ann. d. Chem. 227, 354.) Dies Verhalten scheint darauf hinzudeuten, dass die Tendenz zur Bildung der Atomgruppierung N:C:N möglicherweise ebenso gering ist, wie für die Gruppe C:C:C . Ferner spricht dafür die weiter unten mitzutheilende Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Mesoxalsäurehydrazon nicht das Dihydrazon $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N:C:N.NH.C}_6\text{H}_5$, sondern das Disazohydrazon



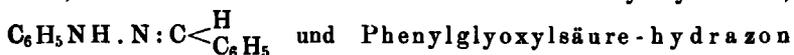
entsteht. Die Constitutionsformel des sog. Carbodiphenyldimides von Weith, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:C:N C}_6\text{H}_5$, sollte einer Revision unterzogen werden.



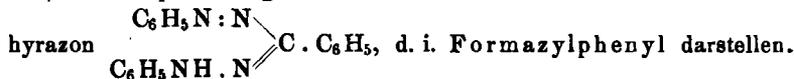
Die dunkelrothe, äusserst charakteristische Verbindung (Schmp. 162—163°) ist das Hydrazon des Disbenzolazoformaldehydes und wird als Formazylazobenzol beschrieben werden.

Diese Bildungsweise ist aber nicht die einzige. Die nämliche Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Formazylwasserstoff, indem der Methinwasserstoff durch die Benzolazogruppe substituiert wird, ferner erhält man sie aus Mesoxalsäurehydrazon $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N}:\text{C}(\text{COOH})_2$, wenn beide Carboxyle gleichzeitig durch zwei Azogruppen verdrängt werden, und endlich aus Glyoxylsäurehydrazon $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N}:\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{COOH} \end{array}$, wo dann sowohl der Wasserstoff als das Carboxyl zwei Azogruppen Platz machen. So erscheint das Formazylazobenzol als das Endproduct der Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure und deren hier angeführte Derivate, wodurch auch ihr regelmässiges Auftreten als Nebenproduct bei der Darstellung dieser Verbindungen erklärt wird.

Die Fähigkeit des Diazobenzols in Hydrazonen, in welchen die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N}:\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{COOH} \end{array}$ mit Wasserstoff oder Carboxyl in Verbindung steht, die letzteren zu verdrängen, scheint auf einer allgemeinen Reaction, welche in essigsaurer oder alkalischer Lösung stattfindet, zu beruhen. So liefern z. B. Benzaldehydhydrazon,



$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N}:\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, letztere unter Kohlensäureabspaltung, die nämliche Verbindung, welche rothe Blättchen von grünem Reflex, Schmelzpunkt ungefähr 175°, bildet und vermuthlich das Azohydrazon



So liefert Phenylglyoxalhydrazon $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N}:\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid rothe, grünlich reflectirende Nadeln vom Schmelzpunkt 142°, wahrscheinlich Formazylyphenylketon

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{C} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$, während das sonst so ähnliche Hydra-

zon des Diacetyls $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N}:\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{array}$ natürlich nicht in

diesem Sinne reagiren kann, weil darin das reactionsfähige Wasserstoffatom durch die Methylgruppe vertreten ist¹⁾. Ferner wird Brenztraubenaldehyd-hydraxon $C_6H_5NH.N:C<\overset{H}{COCH_3}$ mit Diazo-

benzol Formazyilmethylketon $C_6H_5N:N\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}C.COCH_3$ liefern

müssen, was jetzt durch Bamberger bestätigt wird. Herr Bamberger hat nämlich, wie er mir nach Niederschreiben dieser Zeilen mittheilt, nachgewiesen, dass der von ihm auf die angedeutete Weise erhaltene Körper²⁾ nicht, wie er früher annahm, das symmetrische Dihydraxon des Mesoxaldehydes ist, sondern thatsächlich obige Constitution besitzt, was Claisen³⁾ vermuthungsweise ausgesprochen hat. Endlich giebt Glyoxalosazon mit Diazobenzol eine rothe Substanz,

welche jedenfalls Diformazyilmethylketon $C_6H_5N:N\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}C\begin{matrix} | \\ \diagup \end{matrix}C\begin{matrix} | \\ \diagdown \end{matrix}N:N C_6H_5$ ist.

Das oben erwähnte Formazylazobenzol vom Schmelzpunkt 162—163° erinnerte durch Habitus und Schmelzpunkt an eine Verbindung, welche vor einem Jahre gleichzeitig von Bamberger⁴⁾

aus Brenztraubenaldehyd-hydraxon $C_6H_5NH.N:C<\overset{H}{COCH_3}$ und Diazobenzol, und von Jenisch und v. Pechmann⁵⁾ aus Acetondicarbonsäure resp. dem irrthümlicher Weise⁶⁾ als Disbenzolazoacetone beschriebenen Dihydraxon des Mesoxaldehydes



und Diazobenzol erhalten worden war. Ein näherer Vergleich ergab die Identität der beiden Substanzen.

Die eben genannten Bildungsweisen des Formazylazobenzols sind nicht schwierig zu erklären, wenn man annimmt, dass das Diazobenzol nicht nur Wasserstoffe und Carboxyle, welche mit der Gruppe $C_6H_5NH.N:C<$ verbunden sind, zu verdrängen und durch die Benzolazogruppe zu ersetzen vermag, sondern auch Säureradicalen, welche diese Stelle einnehmen. Demnach ist die Bildung des Form-

¹⁾ In manchen Fällen wird sich auf das verschiedene Verhalten der Hydraxone von Aldehyden und Ketonen gegen Diazobenzol eine Unterscheidung dieser beiden Körperklassen gründen lassen, indem dabei nur die Ersteren Azohydraxone liefern können.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2793; 3260.

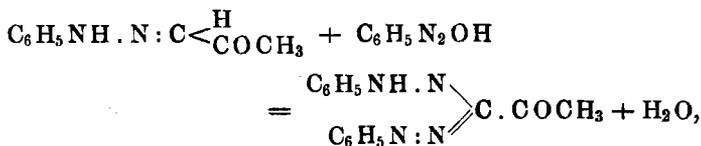
³⁾ Diese Berichte XXV, 746.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 3264.

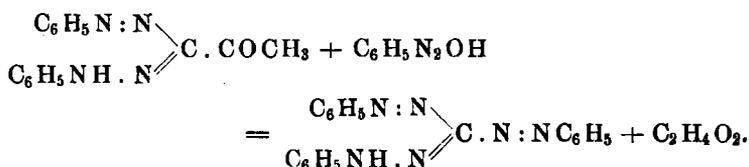
⁵⁾ Diese Berichte XXIV, 3259.

⁶⁾ Vergl. die folgende Mittheilung.

azylazobenzols aus Brenztraubenaldehyd-hydrizon und Diazobenzol so zu deuten, dass letzteres durch den Eintritt einer Benzolazogruppe zunächst in ein Azohydrizon,



d. i. Formazylmethylketon und dieses dann durch den Eintritt einer zweiten Benzolazogruppe unter Abspaltung von Essigsäure in das Disazohydrizon, d. i. eben Formazylazobenzol, verwandelt wird:



Die Entstehung der Verbindung aus Acetondicarbonsäure ist in ähnlicher Weise zu interpretiren. Ich werde versuchen, die wahrscheinlich dabei auftretenden Zwischenproducte darzustellen.

Aus dem Vorstehenden lässt sich folgende allgemeine Gesetzmässigkeit ableiten: Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrzone von der allgemeinen Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N}:\text{C} < \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{Y} \end{array}$ werden X und Y in Form ihrer Hydroxylverbindungen abgespalten und gleichzeitig durch die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:N}$ ersetzt unter der Voraussetzung, dass X oder Y Wasserstoff, Carboxyl, Carbäthoxyl oder ein Säureradical bedeuten.

Die Azohydrzone, welche ich unter der Hand gehabt habe, sind Verbindungen mit äusserst charakteristischen Eigenschaften, von welchen einige hier aufgezählt sein mögen. Sie bilden meist dunkelrothe, leicht krystallisirende Körper mit farbigem Reflex und sind meist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, weniger leicht in den übrigen Lösungsmitteln. Sofern sie keine Carboxylgruppen besitzen, sind sie nur sehr schwach sauer; ihre alkoholischen Lösungen werden durch Alkali zwar dunkelroth gefärbt, Wasser fällt daraus aber die ursprünglichen Substanzen. Ebenso schwach sind ihre basischen Eigenschaften; ihre Lösungen in concentrirten Säuren werden durch Wasser zerlegt. Die blau bis violetten Lösungen in concentrirter Schwefelsäure werden mit Wasser zuerst roth, dann farblos. Essigsäureanhydrid, meist aber nur in Gegenwart von Chlorzink, liefert Acetate. Gelinde Reductionsmittel geben

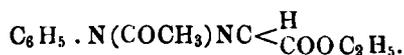
farblose Hydrazoverbindungen, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub entstehen unter gleichzeitiger Acetylierung häufig gut krystallisirende Producte.

Experimentelles.

Mesoxalestersäure-hydrazon und Essigsäureanhydrid.

Um die Constitution der Benzolazomalonsäure resp. Phenylhydrazonmesoxalsäure festzustellen, wurde sie mit Essigsäureanhydrid behandelt. Je nachdem sie eine Azoverbindung oder ein Hydrazon ist, sollte sie dabei unverändert bleiben oder in ein Acetat umgewandelt werden. Da nach längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid auf Zusatz von Wasser nichts mehr ausfiel, wurde der Versuch mit dem sauren Ester¹⁾ $C_6H_5NH.N:C \begin{matrix} < \\ \text{COOH} \\ \text{COOC}_2H_5 \end{matrix}$ wiederholt. Als nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen mit der dreifachen Menge Anhydrid, wobei Kohlendioxyd entweicht, mit Wasser versetzt wurde, schieden sich allmählich farblose Krystalle ab, welche mit Thierkohle gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt bei 95° schmolzen. In den meisten Lösungsmitteln, auch in heissem Wasser löslich. Der Körper ist die unter Abspaltung der Carboxylgruppe entstandene

Acetylverbindung des Glyoxylsäureester-hydrazons,



Dies folgt aus der Analyse,

Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
N 11.97	12.2 pCt.

sowie aus dem Verhalten gegen Alkalien, wodurch sie zu Glyoxylsäure-hydrazon²⁾, Schmelzpunkt 137° , verseift wird. Auf Grund dieses Versuches darf die Hydrazonformel der Verbindung als gesichert gelten.

Formazylcarbonsäureäthylester, $C_6H_5N:N \begin{matrix} \diagdown \\ C \cdot \text{COOC}_2H_5 \end{matrix}$
 $C_6H_5NH.N$

Wird der saure Ester des Mesoxalsäurehydrazons in verdünnter, eiskalt gehaltener alkalischer Lösung allmählich mit der äquimolecularen Menge Diazobenzolchloridlösung versetzt, so scheidet sich diese Verbindung unter Kohlensäureentwicklung als dunkelrothes Krystallpulver ab, welches aus möglichst wenig kochendem Alkohol umkry-

¹⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte XXIV, 866; R. Meyer, daselbst XXIV, 1241.

²⁾ Elbers, Ann. d. Chem. 227, 353.

stallisiert wird. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man annähernd theoretische Ausbeute, bei ungenügender Kühlung entsteht durch Eintritt einer weiteren Benzolazogruppe das Disazohydrizon. Wie in der Einleitung ausgeführt, entsteht dieselbe Verbindung, wenn Natriummalonester mit einer Auflösung von trockenem Diazobenzolchlorid in Alkohol in der Kälte zusammengestellt wird. Hr. Bamberger hat den nämlichen Körper aus Diazobenzol und dem leicht zugänglichen sogen. Benzolazoacetessigester sowie auch direct aus Acetessigester dargestellt; diese im Einklang mit den obigen Ausführungen stehende Bildungsweise verdient als Darstellungsmethode natürlich den Vorzug.

Für die Analyse war die Substanz abwechselnd aus kochendem Alkohol umkrystallisiert und aus ihrer Lösung in Benzol durch Ligroin gefällt worden. Der Schmelzpunkt liegt bei raschem Erhitzen bei 117.5°¹⁾.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₂	Gefunden	
C	64.9	64.8	64.8 pCt.
H	5.4	5.6	5.5 „
N	19.0	19.3	19.4 „

Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Dimorph; aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Abkühlen zuerst in Form atlasglänzender braungelber Blättchen ab, welche wie officinelles Eisencitrat aussehen und beim Stehen in der Mutterlauge in die gewöhnliche Form, rothe Prismen mit bläulicher Fluorescenz, übergehen. Bei vorsichtigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhält man ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Acetat.

Formazylcarbonsäuremethylester, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}:\text{N} \end{matrix} \text{C}.\text{COOCH}_3$.

Er entsteht aus dem sauren Methylester des Mesoxalsäurehydrizons (gelbe Nadeln Schmp. 129°) oder direct aus Natriummalonester und Diazobenzolchlorid. Behufs Darstellung aus Malonsäureäthylester wurde zu einer Auflösung desselben (1 Mol.) in Natriummethylatlösung (1 Mol.) allmählich eine Lösung von trockenem Diazobenzolchlorid (1 Mol.) in Holzgeist gegossen, wobei die Temperatur 0° nicht überstieg. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv roth und es scheiden sich rothe Nadeln ab, deren Menge nach 10—15stündigem Stehen in der Kälte nicht mehr zunimmt. Ausbeute kaum die Hälfte des verarbeiteten Malonesters. Verfilzte rothe Nadeln mit stahlblauem

¹⁾ Dieser Schmelzpunkt, sowie die Schmelzpunkte der übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Azohydrzone werden bei langsamem Erhitzen meist 1—3 Grade tiefer gefunden.

Reflex aus kochendem Holzgeist. Schmelzpunkt 134—135°. Die Natur der Verbindung wurde dadurch aufgeklärt, dass sie bei der Verseifung die nämliche Säure wie der vorstehend beschriebene Aethyl-ester liefert und aus deren Silbersalz durch Jodmethyl regenerirt werden kann. Damit stehen die Resultate der Analyse in Uebereinstimmung.

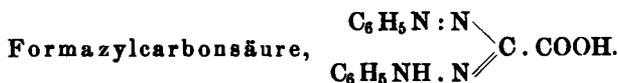
Ber. für $C_{15}H_{14}N_4O_2$	Gefunden
C 63.9	63.6 pCt.
H 4.9	5.2 >
N 19.9	19.6 <

Die Moleculargewichtsbestimmung bestätigt diese Formel.

Berechnet	Gefunden in Benzol
M 282	254 280

Durch diesen Versuch kann auch die Moleculargrösse der übrigen hier beschriebenen Verbindungen als festgestellt gelten.

Die Entstehung eines Methylesters aus malonsaurem Aethyl erklärt sich einfach dadurch, dass letzteres durch Natriummethylat in malonsaures Methyl verwandelt wird. Von dem Aethylester unterscheidet sie sich durch ihre etwas geringere Löslichkeit.



Diese den beschriebenen Estern zu Grunde liegende Säure entsteht, wenn man jene (1 Th.) in alkoholischer Lösung (10 Th.) 4 bis 5 Minuten mit Natronlauge (5 Th. von 12 pCt.) kocht und ansäuert. Die ausfallende scharlachrothe Säure wird zur Reinigung in stark verdünnter Potaschelösung aufgenommen, nach dem Filtriren wieder abgetrennt und aus kochendem Spirit umkrystallisirt.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_2$	Gefunden
C 62.7	62.9 pCt.
H 4.5	4.7 >
N 20.9	21.4 >

Mennigrothe Nadelchen, schmelzen rasch erhitzt bei 162—163° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Chloroform. Die Salze sind meist durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Kaliumsalz bronceglänzende rothbraune Blättchen. Noch schwerer löslich das Natriumsalz, ebensolche Nadelchen, welches aus einer verdünnten Lösung des Kaliumsalzes durch Kochsalz ausfällt. Die meisten Metallsalze liefern rothe bis braune Niederschläge. Das Silbersalz, ein violetter krystallinischer Niederschlag, giebt mit Jodäthyl und Jodmethyl die beiden oben beschriebenen Ester.



Dieser Körper, welcher beim Schmelzen der Säure durch Kohlen-säureabspaltung entsteht, lässt sich leicht in grösserer Menge direct aus Malonsäure darstellen. In einem geräumigen, in Eiswasser stehenden Becherglas wird eine Auflösung von 26 g Malonsäure (1 Mol.) und ca. 50 g Natriumacetat in ca. 400 g Wasser, worin einige Stücke Eis schwimmen, ziemlich rasch mit einer Lösung von Diazobenzol-acetat (1 Mol.) versetzt, welche vorher aus 23 g Anilin, 57 g Salz-säure spec. Gew. 1.19, 18 g Natriumnitrit und ca. 50 g Natriumacetat nebst der nöthigen Menge Wasser bereitet worden ist. Unmittelbar darauf trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung rother Nadelchen, welche sich allmählich als voluminöser Schaum an der Oberfläche der in unzureichenden Gefässen leicht übersteigenden Lösung ansammeln. Da sie sich erst nach 12—15 Stunden nicht mehr vermehren, lässt man sie am besten über Nacht an einem eiskalten Orte stehen. Bei gelungener Operation kann man das Product am nächsten Tage ab-filtriren, auswaschen und trocknen, ohne dass es zusammenbäckt oder verharzt. Am darauffolgenden Tag wird es in Holzgeist, worin es leicht löslich ist, bei gelinder Wärme aufgenommen und die auf Zimmer-temperatur abgekühlte Flüssigkeit unter Umrühren von Zeit zu Zeit mit kleinen Portionen Wasser versetzt, bis die dadurch veranlassten Fällungen nicht mehr harzig sondern krystallinisch werden. Die dann abgessene und mit Wasser bis zur starken Trübung vermischte Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Magma rother verfilzter Nadelchen, deren Menge bei einer gut gelungenen Operation das Gewicht der verarbeiteten Malonsäure erreicht.

Die Bildung der Verbindung aus Malonsäure erfolgt nach der in der Einleitung gegebenen Gleichung durch Eintritt von 2 Molekülen Diazobenzol. Trotzdem hat es sich für die Darstellung zweckmässiger erwiesen, nur die Hälfte der theoretischen Menge Diazobenzol an-zuwenden, weil sonst die Reaction weiter geht und man ein durch die Disazoverbindung verunreinigtes Product erhält, aus welchem der gesuchte Körper nur schwierig rein darzustellen ist.

Die in der Einleitung erwähnte Bildungsweise der Verbindung aus Ameisenester und Phenylhydrazin ist noch nicht zu einer Darstellungsmethode ausgearbeitet worden. Das Hauptproduct der Reaction war immer Formylphenylhydrazin (Schmp. 145°), welches auf diesem Wege am bequemsten darzustellen ist. Daneben entstand die rothe Verbindung in wechselnden Mengen, bis zu 40 pCt. vom angewandten Ester. Am Besten schien es, 1 Th. Ester mit 3 Th. Phenylhydrazin und 8 Th. Alkohol 24 Stunden auf dem Wasser-

bad zu erhitzen. Im dunkelrothen Filtrat vom Hydrazid befand sich das Azohydrazon, welches durch Wasser ausgefällt und identificirt wurde.

Die aus Malonsäure dargestellte Verbindung wurde zur Reinigung für die Analyse in wenig Benzol aufgenommen und durch Ligroin wieder abgeschieden und dann wiederholt aus verdünntem Holzgeist umkrystallisirt. Man erhält so rothe Nadelchen mit violettem Schiller, welche über 100° sintern und je nach der Art des Erhitzens von 116 bis 119° schmelzen. Weil die Analysen dieses Präparates zu wenig Kohlenstoff gaben, wurde es in das nachher beschriebene, schwer lösliche Acetat verwandelt und durch Verseifung mit Alkohol und Natronlauge wieder daraus regenerirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist lieferte jetzt das bei 80° getrocknete Product folgende Zahlen.

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_4$	Gefunden	
C	69.6	69.9	69.7 pCt.
H	5.4	5.6	5.5 „
N	25.0	24.3	— „

Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; in concentrirter Schwefelsäure mit blauer, schnell unrein werdender Farbe, welche mit etwas Wasser in Roth übergeht. Die gelbrothe alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Alkali dunkelroth in Folge der Bildung eines Salzes; Wasser fällt daraus die ursprüngliche Substanz.



Zum Nachweis der Imidogruppe wurden die zwei vorstehenden Verbindungen acetylirt; beide liefern das nämliche Acetat.

Die Darstellung aus Formazylcarbonsäure gelingt am leichtesten. Sie wird mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, wobei unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung die rothe Farbe der Lösung allmählich in Gelb übergeht. Durch Zersetzen mit Wasser erhält man ein gelbes Pulver, welches aus Alkohol oder Aceton in orange gelben Nadeln krystallisirt. Schmp. $188-189^{\circ}$.

Die directe Acetylirung des Formazylwasserstoffes, welche zweckmässig im Beisein von Chlorzink vorgenommen wird, ist eine subtile Operation. Portionen von 1 g werden in der 4fachen Menge Essigsäureanhydrid aufgelöst und mit einer Messerspitze voll Chlorzink einmal aufgekocht, wobei die rothe Farbe der Lösung in Braungelb umschlägt. In diesem Augenblick kühlt man ab und fällt mit Wasser, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht, der wie oben behandelt, bei $188-189^{\circ}$ schmilzt.

Das Präparat für Analyse I stammt von der Säure, für II von Formazylwasserstoff ab.

Berechnet		Gefunden	
für $C_{15}H_{14}N_4O$		I.	II.
C	67.7	67.4	— pCt.
H	5.3	5.4	— „
N	21.0	21.3	21.1 „

Leicht löslich in Chloroform, weniger in den übrigen Lösungsmitteln. Lösung in concentrirter Schwefelsäure blan. Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Natronlauge wird der Acetylrest abgespalten.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Zinkstaub.

Kocht man Formazylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub bis zur Entfärbung, so findet gleichzeitig Wasserstoffaddition und Acetylierung statt.

Das Azohydrazon, $C_6H_5N:N \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} CH$ kann durch Reduction drei

verschiedene Verbindungen liefern, je nachdem zwei Wasserstoffatome, die entweder an die Azo- oder die Hydrazingruppe treten können, oder vier Wasserstoffatome aufgenommen werden. Von diesen drei Reductionsproducten können 25 Acetylderivate abgeleitet werden. Unter den angegebenen Umständen erhält man jedoch nur ein Product, welches durch Addition zweier Wasserstoffatome und Eintritt zweier Acetylgruppen entsteht, deren Stellen sich zum Theil angeben lassen. Da das Product farblos ist, so kann es keine Azogruppe mehr enthalten, woraus folgt, dass die Wasserstoffatome an die Azo-Gruppe getreten sind. Von den beiden Acetylgruppen muss sich eine an Stelle des Imidwasserstoffes der Hydrazingruppe befinden, weil dieselbe Acetylverbindung aus dem oben beschriebenen Acetylformazylwasserstoff dargestellt werden kann, während die andere eines der beiden Wasserstoffatome der Hydrazogruppe — welches von beiden bleibt dahingestellt — substituirt haben muss, was übrigens auch aus der Beständigkeit der Verbindung beim Aufbewahren und gegen Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, folgt. Das Acetat besitzt demnach

die Formel $C_6H_5N_2H(COCH_3) \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} CH$.

$C_6H_5N(COCH_3) \cdot N \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} CH$.

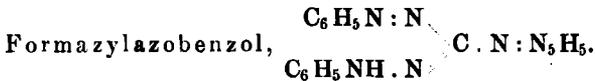
Zur Darstellung wurde Formazylwasserstoff mit 3—4 Th. Essigsäureanhydrid und $\frac{1}{2}$ Th. Zinkstaub gekocht, wobei unter lebhafter Reaction alsbald Entfärbung eintritt. Nach Zersetzung mit Wasser gewinnt man durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Alkohol schwer lösliche rhombische Blättchen vom Schmp. 197°.

Ber. für $C_{17}H_{19}N_4O_2$		Gefunden
C	65.8	65.8 pCt.
H	5.8	5.9 „
N	18.1	18.3 „

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist anfangs farblos und wird beim Stehen blau. Die Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Alkali roth, durch Eisenchlorid wird sie nur schwach gelb gefärbt.

Zu bemerken ist, dass neben der Diacetylverbindung ein in Nadeln krystallisirendes Monoacetat (Schmp. 163—164°) entsteht, wenn man in kleinen Portionen arbeitet oder das Essigsäureanhydrid mit einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Benzol, verdünnt. Dasselbe

besitzt wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_6H_5N_2H(COCH_3) \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH$,
 $C_6H_5NH \cdot N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$,
 weil es durch Acetyliren in die oben erwähnte Diacetylverbindung übergeht und in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird.



Dieser Körper entsteht, wenn eine Lösung der Formazylcarbonäure in der nöthigen Menge Alkali unter Kühlung mit Diazobenzolchlorid behandelt wird. Ebenso leicht bildet er sich durch Einwirkung von Diazobenzol auf eine alkalische Mesoxalsäure-hydrazonlösung. Diese Bildungsweisen haben die oben auseinandergesetzte theoretische Bedeutung für die Ermittlung der Constitution der Verbindung.

Zur Darstellung kann man 3 Mol. Diazobenzolchlorid in eine mit essigsauerm Natrium versetzte Lösung von Malonsäure einfließen lassen und das schwarzerthe Reactionsproduct zuerst aus heissem Benzol oder Aceton und dann mehrmals aus kochendem Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisiren. Da das Disazohydrizon als Endproduct der Einwirkung von Diazobenzol auf eine ganze Reihe von Substanzen entstehen muss, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, wird sich vielleicht eine zweckmässigere Darstellungsmethode ausfindig machen lassen.

Dunkelrothe bronceglänzende Blättchen, welche rasch erhitzt bei 162—163° schmelzen. Das Präparat für die Analyse wurde aus der Säure dargestellt.

Ber. für $C_{19}H_{16}N_6$		Gefunden	
C	69.5	69.6	69.6 pCt.
H	4.5	5.0	5.0 ‹
N	25.6	25.3	25.4 ‹

Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, schwerer in den übrigen Lösungsmitteln. Lösung in concentrirter Schwefelsäure blau; wird mit etwas Wasser roth. Durch gelinde Reductionsmittel entsteht ein farbloses Hydroproduct, welches die Richtigkeit der vorgetragenen Anschauungen vorausgesetzt bei weiterer Reduction Guanidin als Spaltungsproduct geben muss.

Herrn Dr. K. Jenisch, welcher mich bei dieser Arbeit auf's Eifrigste unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

475. H. v. Pechmann: Ueber die sogen. gemischten Azoverbindungen.

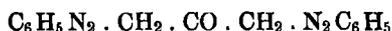
Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingangen am 27. October.)^{*}

Da nach den bisherigen Annahmen bei der Einwirkung von Diazobenzol auf 1.3-Diketoverbindungen theils Hydrazone theils gemischte Azoverbindungen entstehen sollen, so war auch für die von v. Pechmann und Jenisch¹⁾ aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol dargestellte Verbindung $C_{15}H_{14}N_4O$ die Frage zu entscheiden, ob dieselbe (von anderen weniger wahrscheinlichen Möglichkeiten abgesehen) die Constitution eines Dihydrasons des Mesoxalaldehydes



oder eines Disbenzolazoacetons



besitzt. Da die Entstehungsweise der Verbindung der Bildung des Brenztraubenaldehyd-hydrasons aus Acetessigsäure und Diazobenzol entspricht, lag es nahe, ihr auch eine analoge Constitution zu ertheilen und sie als Hydrazon anzusprechen. Trotzdem haben sich damals v. Pechmann und Jenisch für die Azofornel entschieden, weil die Verbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein Acetat giebt, was als Beweis gegen das Vorhandensein von Imidogruppen und so-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3255.