

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 Dihydravons des Mesoxalaldehydes



oder eines Disbenzolazoacetons



besitzt. Da die Entstehungsweise der Verbindung der Bildung des Brenztraubenaldehyd-hydravons 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-

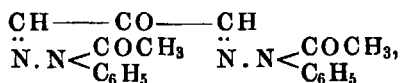
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3255.

mit auch gegen die Hydrazoneformel angesehen werden durfte. Als Bestätigung dieser Schlussfolgerung konnte die gleichzeitige Mittheilung von Bamberger¹⁾ gelten, dass er einen ebenso zusammengesetzten aber davon verschiedenen Körper erhalten habe, welcher das wirkliche Hydrazone des Mesoxalaldehydes darstelle.

Eine Eigenthümlichkeit des sogenannten Disbenzolazoacetons liess indessen die Bedenken gegen die Richtigkeit dieser Auffassung nicht zum Schweigen kommen, nämlich seine Löslichkeit in Alkalien. Diese Eigenschaft spricht entschieden für die Hydrazoneformel, weil man weiss, dass notorische Hydrazone, so das Hydrazone des Brenztraubenaldehydes²⁾, des Acetylglyoxylsäureesters³⁾, des Dinitrophenylglyoxylsäureesters³⁾ u. a. sich in Alkalien auflösen, einer Erscheinung, welche auf den sauren Charakter des in diesen Substanzen noch vorhandenen Imidwasserstoffes des Phenylhydrazins, welcher durch die Anwesenheit gewisser negativer Gruppen noch erhöht wird, zurückzuführen ist. Mit der Azofornel ist die Alkalilöslichkeit dagegen nur dann in Einklang zu bringen, wenn man mit V. Meyer⁴⁾ die Hypothese macht, dass die Benzolazogruppe acidificirende Eigenschaften besitzt, vermöge deren sie dem Aceton durch den Eintritt in die Methylgruppe sauren Charakter verleiht.

Diese Ueberlegungen führten zur Wiederaufnahme der Untersuchung des »Disbenzolazoacetons« und zunächst wurde dasselbe nochmals auf sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid geprüft. Es ergab sich dabei zwar die Richtigkeit der früheren Beobachtung, dass durch das Anhydrid allein auch bei längerem Kochen kein Acetat erhalten werden kann, dagegen entsteht ein solches fast augenblicklich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid im Beisein von Acetylchlorid oder besser Chlorzink. Die Darstellung des Acetates erfordert grosse Vorsicht, weil es in kochenden Lösungen sehr leicht verändert wird und wahrscheinlich aus dieser Ursache durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden kann. Trotzdem konnte Hr. Dr. L. Vanino eine genügende Menge davon darstellen und studiren.

Die Verbindung bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 167—168° und ist eine Diacetylverbindung, vermuthlich von der Constitution



¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3260.

²⁾ V. Meyer, diese Berichte XXI, 2121.

³⁾ V. Meyer, diese Berichte XXII, 320.

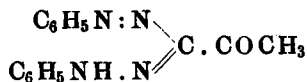
⁴⁾ Diese Berichte XXI, 11.

denn sie liefert bei der Spaltung Acetanilid. Daraus kann dann weiter geschlossen werden, dass die Muttersubstanz, nämlich das Product aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol, nicht die ihm früher ertheilte Constitution eines Azokörpers besitzen kann, sondern vielmehr als das symmetrische Dihydrazon des Mesoxalaldehydes



aufzufassen ist. Diese Formel wird durch die weitere Untersuchung, worüber später Mittheilung erfolgen wird, voraussichtlich bestätigt werden.

Im Widerspruch mit diesem Resultat stand früher die Anschauung von Bamberger, dass die angegebene Formel einer Verbindung von der nämlichen Zusammensetzung zukomme, welche er aus Diazobenzol und Acetessigester oder Brenztraubenaldehyd-hydrazon dargestellt hat. Dieses Bedenken besteht jetzt nicht mehr, weil Hr. Bamberger, wie er mir privatim mitgetheilt, inzwischen bewiesen hat, dass die genannte Verbindung als Formazylmethyketon

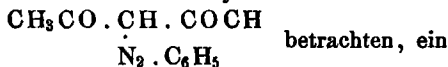


aufzufassen ist. Auf Grund der Ausführungen in der vorhergehenden Mittheilung war dieses Resultat vorauszusehen.

An das Vorstehende knüpfte ich einige allgemeine Bemerkungen über die Einwirkung von Diazobenzol auf 1,3-Diketoverbindungen.

Nachdem soeben für die Verbindung aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol die Hydrazonformel wahrscheinlich gemacht ist; nachdem ferner für die ursprünglich gleichfalls als Azokörper betrachteten Producte aus Acetessigsäure und Acetessigester, aus deren Alkylsubstitutionsproducten, aus Benzoylessigsäure u. a. vor allem durch die Arbeit von Japp und Klingemann¹⁾ nachgewiesen ist, dass sie die Hydrazonformel besitzen, können alle Verbindungen, welche aus β -Ketonsäuren und Diazobenzol entstehen, als Hydrazone betrachtet werden.

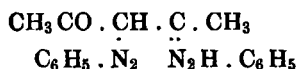
Um so auffallender muss es dann erscheinen, dass nach Beyer und Claisen²⁾ die aus 1,3-Diketonen und Diazobenzol entstehenden Verbindungen wahre Azoverbindungen und nicht ebenfalls Hydrazone sein sollen. Beyer und Claisen schliessen dies aus dem Verhalten der genannten Verbindungen gegen Phenylhydrazin. Sie stellen z. B. aus Benzolazoacetylaceton, welches sie aus Acetylaceton und Diazobenzolsalz erhalten und als



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 190.

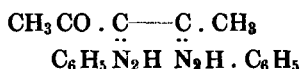
²⁾ Diese Berichte XXI, 1697.

Hydrazon dar, welches nach Art der Monohydrzone der 1, 3-Diketone z. B. $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{CH}_3$ unter Wasserabspaltung in ein Pyrazol übergehen und daher die Zusammensetzung



besitzen soll.

Diese Wasserabspaltung sollte nach Beyer und Claisen nicht eintreten können, wenn dieses Hydrazon die Zusammensetzung



hätte, und das Benzolazoacetylaceton demnach die Hydrazonformel $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COCH}_3$ besäße, weshalb sie eben diese Formeln verwerfen.

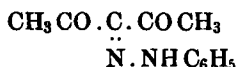
Die Beweisführung erscheint mir jetzt nicht mehr ganz einwurfsfrei.

Man könnte ebenso gut annehmen, dass dem freien »Benzolazoacetylaceton« die Hydrazonformel und dessen Verbindung mit Phenylhydrazin die obige von Beyer und Claisen verworfene Dihydrasonformel zukommt. Unter dem Einfluss eines wasserentziehenden Mittels und bei der herrschenden Tendenz zur Pyrazolbildung könnte das Dihydrason sich leicht in das tautomere Azohydrason umlagern und gleichzeitig unter Wasserabspaltung das Pyrazol liefern. Diese Interpretation würde an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn eine Reaction bekannt wäre, bei welcher die vermeintliche Azoverbindung die Eigenschaften eines Hydrazons zeigen würde. Ein solches Verhalten, aus welchem das Vorhandensein einer Imidogruppe im Benzolazoacetylaceton gefolgert werden kann, zeigt die Verbindung nun in der That.

Führt man in das sog. Benzolazoacetylaceton ein Säureradikal ein, sei es durch Digestion ihrer Natriumverbindung mit einem Säurechlorid oder noch einfacher durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink, so liefern die entstehenden Producte bei der Spaltung durch Reductionsmittel¹⁾ Säureanilide. Daraus folgt, dass die Säureradikale in das Benzoazoacetylaceton unter Stickstoffbindung eingetreten sein müssen, woraus weiter auf das Vorhandensein eines an Stickstoff gebundenen durch Natrium und Säureradikale

¹⁾ Vgl. Goldschmidt und Brubacher, diese Berichte XXIV, 2300.

vertretbaren Wasserstoffes geschlossen werden kann, eine Forderung, welcher durch die Hydrazonformel



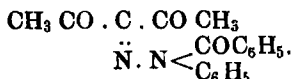
aber nicht durch die Azoformel Rechnung getragen wird.

Der »einwandfreie Nachweis«, welchen Claisen in Gemeinschaft mit C. Beyer für die Richtigkeit der Azoformel erbracht zu haben glaubt, dürfte nach diesen Beobachtungen nicht mehr einwandfrei erscheinen, weil danach die Hydrazonformel mindestens dieselbe Berechtigung besitzt wie die Azoformel. Da sich die Verbindung einmal verhält, als ob sie die Azogruppe enthalte, ein andermal als ob sie ein Hydrazon sei, so muss in einem von beiden Fällen eine Umlagerung stattfinden. In welchem Fall dies geschieht, ist freilich a priori nicht festzustellen. Bedenkt man aber, dass sie sich gegen Diazobenzol wie ein notorisches Hydrazon, z. B. wie der sog. Benzolazoacetessigester verhält, indem sie damit — wie unter Zugrundelegung der Hydrazonformel nach den Ausführungen in der vorhergehenden Mittheilung vorauszusehen und von Claisen¹⁾ thatsächlich beobachtet worden ist — unter Abspaltung von Essig-

säure das Azohydrazon $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{COCH}_3$ liefert; berücksich-

tigt man ferner, dass die Verbindung die Bülow'sche Reaction mit Schwefelsäure und Dichromat giebt — meine frühere entgegengesetzte Angabe sei hiermit richtiggestellt — so erscheint es berechtigter, sie als Hydrazon statt als Azokörper aufzufassen. Ihre Löslichkeit in Alkalien kann nicht gegen die Hydrazonformel angeführt werden, weil, wie schon oben betont, andere Hydrazone ebenfalls diese Eigenschaft besitzen.

Benzoylverbindung des symm. Hydrazons des Dimethyltriketons (2.4-Pentandion-3-hydrazon²⁾),



Diese Verbindung wurde auf folgende Weise dargestellt. »Benzolazoacetylaceton«, welches man nach den Angaben von Beyer und Claisen oder fast noch besser in essigsaurer Lösung erhält, wurde nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in trockenem Aether gelöst und auf dem Wasserbad 30 Stunden lang mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumdraht digerirt. Dabei wird es fast

¹⁾ Diese Berichte XXV, 746.

²⁾ Nach den Vorschlägen des Genfer Congresses.

vollständig in eine gelbe Natriumverbindung, welche sich als hygroskopisches Krystallpulver abscheidet, übergeführt. Das vom unangegriffenen Natrium abgeschlemmte und mit Aether ausgewaschene Salz wurde mit Aether übergossen und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Umsetzung besteht das Unlösliche aus Kochsalz und der gesuchten Benzoylverbindung. Das Filtrat davon enthält regenerirtes Hydrazon.

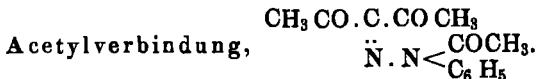
Der mit Aether ausgewaschene Niederschlag wird durch Wasser vom Kochsalz befreit und zweimal aus kochendem Alkohol, worin er schwer löslich ist, umkrystallisirt.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$	Gefunden
C 70.1	69.7 pCt.
H 5.2	5.2 »
N 9.1	9.0 »

Atlasglänzende, rhombische Blättchen vom Schmp. 160—161°. Die Lösung in Vitriolöl wird durch einige Körnchen Dichromat braun gefärbt.

Benzanilid. Zur Spaltung wurde die alkoholische Lösung der Benzoylverbindung eine Minute lang mit etwas Zinnchlorür und Salzsäure gekocht und dann mit Wasser ausgefällt. Nimmt man den Niederschlag in beissem Alkohol auf, fügt etwas Natronlauge hinzu und fällt dann mit Wasser, so bleibt regenerirtes Hydrazon mit gelber Farbe in Lösung, während fast reines Benzanilid abgeschieden wird. Zweimal aus Alkohol umkrystallisirt konnte es durch Schmelzpunkt (160—162°) sowie durch die von Tafel¹⁾ beobachtete violette Reaction mit Vitriolöl und Kaliumdichromat identificirt werden. Zum Ueberfluss wurde auch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Ber. für $C_{13}H_{11}NO$	Gefunden
N 7.1	7.35 pCt.



Diese Verbindung entsteht direct aus dem Hydrazon durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Beisein von Chlorzink. Zur Darstellung wurde das Hydrazon in 4 Th. Essigsäureanhydrid gelöst, mit $\frac{1}{2}$ Th. Chlorzink versetzt, wobei eine gelbe Zinkverbindung ausfällt,

¹⁾ Diese Berichte XXV, 412. Besonders charakteristisch gestaltet sich die Tafel'sche Reaction, wenn man die Lösung des Anilides in concentrirter Schwefelsäure durch Schütteln mit einem Korn Dichromat violett färbt, kurze Zeit ruhig hinstellt, wobei die Färbung verschwindet und dann wieder schüttelt, wodurch die Farbenreaction auf's Neue hervorgerufen wird — ein Farbenspiel, welches sich viele Male wiederholen lässt.

und einmal aufgekocht. Es geht Alles in Lösung und die Flüssigkeit wird braun. Man zerlegt mit Wasser, krystallisirt den Niederschlag einmal aus verdünntem Alkohol um und behandelt ihn zur Entfernung von regenerirtem Hydrazon mit kaltem Aether, wobei die reine Acetylverbindung ungelöst zurückbleibt. Zur Reinigung wird sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
C 63.4	63.3 pCt.
H 5.7	5.7 „
N 11.4	11.1 „

Farblose, perlmutterglänzende Blättchen, welche längliche Rechtecke bilden. Schmelzpunkt $145-146^{\circ}$. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Acetanilid. Nachdem schon aus der Entstehungsweise der vorstehend beschriebenen Acetylverbindung auf das Vorhandensein eines durch Acetyl vertretbaren Imidwasserstoffatoms im Ausgangsmaterial und somit auf die Hydrazonformel des letzteren geschlossen werden kann, wurde eine Bestätigung dafür noch dadurch erbracht, dass es gelang, unter den Spaltungsproducten Acetanilid nachzuweisen. Zur Spaltung wurde die alkoholische Lösung der Acetylverbindung mit Zinkstaub und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit gelinde erwärmt. Die vom Zink abgegossene Lösung wurde mit viel Wasser versetzt, der Alkohol verjagt und von einer geringen Menge beim Erkalten auskrystallisirender unveränderter Acetylverbindung abfiltrirt. Die Flüssigkeit wurde mit Aether extrahirt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose Blättchen, welche durch Schmelzpunkt (112°) und Verhalten gegen Schwefelsäure und Dichromat als Acetanilid identificirt werden konnten.

Das Vorhergehende macht es sehr wahrscheinlich, dass die Verbindung aus Acetylaceton und Diazobenzolchlorid richtiger als Hydrazon aufgefasst wird, welches unter bestimmten Bedingungen, z. B. bei der Beyer-Claisen'schen Reaction, wie der tautomere Azokörper zu reagiren vermag. Ueberträgt man diese Anschauung auf die analogen Abkömmlinge der übrigen 1.3-Diketone, so können jetzt alle Verbindungen, welche aus Diazobenzol und 1.3-Diketoverbindungen entstehen, als Hydrazone aufgefasst werden. Auch geben sie, zwar nicht mit Eisenchlorid, aber mit Kaliumdichromat, alle die Bülow'sche Reaction. Ja, man kann glaube ich noch einen Schritt weiter gehen.

Ausser den 1.3-Diketonverbindungen vereinigen sich bekanntlich auch andere Fettkörper, welche neben der Metbylen- oder Methin- gruppe gewisse negative Radicale enthalten, mit Diazosalzen zu Sub-

stanzen, bei welchen ebenfalls die Frage aufzuwerfen ist, ob sie als Hydrazone oder Azoverbindungen angesehen werden müssen. Für einige derselben ist die Frage schon im Sinne der Hydrazonformel entschieden, z. B. für die Verbindung aus Dinitrophenylessigester und Diazobenzol, welche nach V. Meyer¹⁾ das Hydrazon des Dinitrophenylglyoxylsäureesters $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C \cdot COOC_2H_5$ ist, ferner für $\ddot{N} \cdot NH C_6H_5$

das Product aus Phenylmethylpyrazol und Diazobenzol, welches Knorr²⁾ jetzt als Hydrazon des Phenylmethylketopyrazolons betrachtet u. a. Für andere auf analogem Wege entstehende Körper fehlt dagegen noch die experimentelle Entscheidung, wie z. B. für das Product aus Diazobenzol und *p*-Nitrobenzylchlorid von Perkin sen.³⁾ oder die entsprechenden Verbindungen aus den Cyanessigestern, welche von Haller⁴⁾ nur wegen ihrer Löslichkeit in Alkalien für Azokörper gehalten werden. Ich vermuthe, dass auch die letztgenannten Körper — von Azoverbindungen der aromatischen Reihe, für welche sich bekanntlich ähnliche Ueberlegungen aufdrängen⁵⁾, hier abgesehen — als Hydrazone aufgefasst werden können, was, wie schon mehrmals betont, mit ihrer Fähigkeit, Alkalisalze zu bilden, nicht unvereinbar ist.

Der normale Verlauf der Reaction zwischen Diazobenzol und den Verbindungen der Fettreihe führt demnach, die Richtigkeit dieser Ausführungen vorausgesetzt, nicht zu gemischten Azoverbindungen, sondern zu Hydrazonen, und eine Ausnahme würden vorläufig nur die aus den Nitrocarburen der Fettreihe und Diazobenzolsalzen entstehenden Verbindungen, welche nach V. Meyer⁶⁾ als wirkliche Azokörper gelten müssen, bilden. Jedoch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Abkömmlinge der primären Nitroäthane ebenfalls Hydrazone und nur die Derivate der secundären Nitroäthane wirkliche Azokörper sind. Bei der Aehnlichkeit, welche unter Umständen zwischen dem Verhalten des Diazobenzols und der salpetrigen Säure stattfindet, erinnert die Geschichte der gemischten Azoverbindungen unwillkürlich an die Umwandlung unserer Anschauungen über die Constitution der sogen. Nitrosokörper, welche anfänglich für wirkliche Nitrosoverbindungen gehalten wurden, jetzt aber allgemein als Oxime betrachtet werden.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 320; Dittrich u. V. Meyer, Ann. d. Chem. 264, 129.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1201.

³⁾ Diese Berichte XVI, 340.

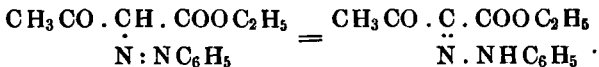
⁴⁾ Diese Berichte XXI, Ref. 354; Compt. rend. 106, 1171.

⁵⁾ Vergl. die Arbeiten von Liebermann, Zincke, Nölting, Goldschmidt u. a.

⁶⁾ Diese Berichte XXI, 14.

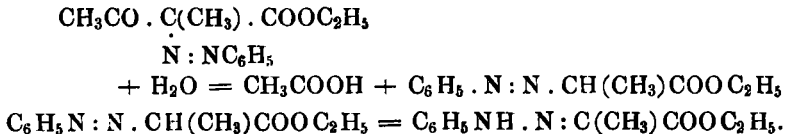
Zum Schluss mögen noch einige Worte über die Art und Weise, in welcher man sich den Vorgang bei der Bildung von Hydrazonen mittels Diazobenzol zurechtlegen kann, Platz finden.

Nach der bisher geläufigsten Annahme entsteht dabei zuerst eine Azoverbindung, welche sich in ein Hydrazon umlagert. Bei dem Uebergang der Azogruppe in die Hydrazongruppe muss ein Atom Wasserstoff von dem an den Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatom an das zweite Stickstoffatom der Azogruppe wandern, wodurch zu gleicher Zeit die doppelte Bindung an das benachbarte Kohlenstoffatom fortrückt. Folgende Formeln stellen diesen Vorgang bei dem »Benzolazoacetessigester« dar:

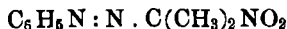


Bei den 1.3-Diketoverbindungen und Substanzen ähnlichen Charakters kann diese Reaction einerseits durch die Beweglichkeit des Methylenwasserstoffes, andererseits durch eine gewisse Tendenz des Stickstoffs, sich mit Wasserstoff zu verbinden, erklärt werden.

Fehlt der Methylenwasserstoff, d. h. ist er wie z. B. im »Benzolazomethylacetessigester« durch ein fest gebundenes Alkyl vertreten und ist ausserdem mit dem Methylenkohlenstoff ein Säureradical verbunden, so wird letzteres hydrolytisch abgestossen, indem gleichzeitig ein Wasserstoffatom an seine Stelle tritt, welches dann an den Stickstoff wandert, z. B.

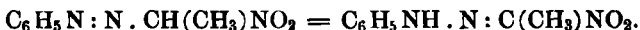


In den Fällen, in welchen an den Methylenkohlenstoff weder Wasserstoff noch ein bewegliches durch Wasser abspaltbares Radical gebunden ist, wird die Umlagerung unmöglich und die gemischte Azoverbindung deshalb existenzfähig. Ein solcher Fall liegt z. B. bei der Verbindung aus Diazobenzol und secundärem Nitropropan



vor.

Bei den entsprechenden Abkömmlingen der primären Nitrocarbure ist dagegen die Umlagerung möglich, wesshalb dieselben, die Richtigkeit dieser Anschauungen vorausgesetzt, nicht mehr als Azokörper sondern im Widerspruch mit den Ansichten ihres Entdeckers als Hydrazone aufzufassen wären, z. B.:



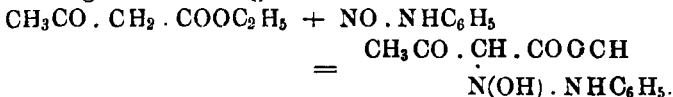
Weitere Beispiele der Entstehung wirklicher gemischter Azoverbindungen mittels Diazobenzol liefern die Azohydrazone, z. B.

$\text{CH:N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, bei welchen die Umlagerung unterbleibt, nicht, weil $\text{N:NC}_6\text{H}_5$ ein bewegliches Wasserstoffatom fehlt, sondern wegen der schon oben betonten Abneigung zur Bildung der Gruppe N:C:N .

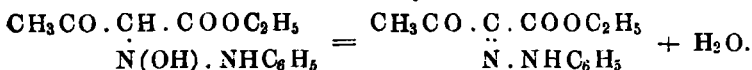
Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, dass auch Wasserstoffatome, welche nicht an den dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoff, sondern anderweitig gebunden sind, unter Umständen die Umlagerung der Azo- in die Hydrazongruppe veranlassen können — eine Annahme, welche durch die neuere Auffassung der aromatischen Oxyazokörper als Hydrazone unterstützt wird, wonach der Wasserstoff des zur Azogruppe in α - oder γ -Stellung befindlichen Hydroxyls an den Stickstoff wandern müsste.

Eine gewisse Analogie finden die angeführten Umlagerungen in der Beobachtung von v. Baeyer ¹⁾, dass Phloroglucin und Succinylbernsteinsäureester mit Phenylhydrazin keine Hydrazone sondern Hydrazoverbindungen liefern, was ebenfalls auf der Wanderung eines Atomes Wasserstoff von Kohlenstoff an Stickstoff beruht.

Gegen die dargelegten Anschauungen lässt sich vielleicht der Einwand erheben, dass sie nicht erklären, warum die als Zwischenproducte angenommenen Azokörper, wenigstens die vom Typus des »Benzolazomethylacetessigesters«, nicht existiren sollen. Um diesem Bedenken zu begegnen, kann man sich die Reaction vielleicht folgendermaassen vorstellen, wobei nur die Annahme gemacht wird, dass das Diazobenzol in alkalischer oder essigsaurer Lösung als Nitrosamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NO}$ reagiren kann. Man kann sich denken, dass dieses Nitrosamin auf Verbindungen, welche bewegliche Wasserstoffatome enthalten, so einwirkt, dass ein Wasserstoffatom an das doppeltgebundene Sauerstoffatom der Nitrosogruppe wandert und die dadurch freigewordene Stickstoffvalenz an die Stelle jenes Wasserstoffes tritt, wie es z. B. folgende Gleichung darstellt:

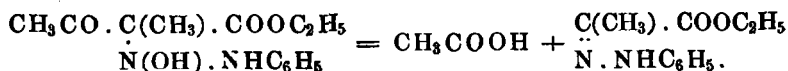


Wie man sieht, erinnert dieser Vorgang einigermaassen an die sog. Aldolcondensation. Wie bei dieser tritt auch hier — augenscheinlich nur noch leichter — innere Condensation ein, indem die Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoff der benachbarten Methylengruppe — nicht mit dem festgebundenen Imidwasserstoff — als Wasser austritt. Dadurch kommt eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff und somit ein Hydrazon zu Stande, z. B.:

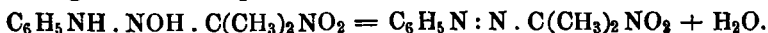


¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2678.

Ein etwaiges Fehlen des an der Bildung des Wassers teilnehmenden einzelnen Atomes Wasserstoff alterirt den Mechanismus der Reaction so lange nicht, als der Methylenkohlenstoff mit einem Säureradikal verbunden ist, welches zusammen mit der Hydroxylgruppe als Säure abgespalten werden kann, z. B.:

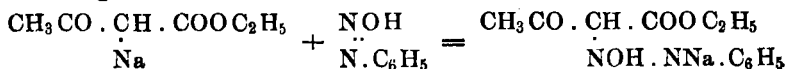


Ist auch ein solches Säureradikal nicht vorhanden, so tritt der Wasserstoff der Imidogruppe in Action, was dann natürlich die Bildung eines Azokörpers zur Folge hat, z. B.:

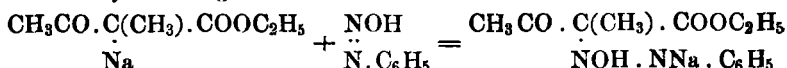


Azokörper werden ferner entstehen müssen, wenn die Wasserabspaltung in obigem Sinne zu der Configuration $\text{N} : \text{C} : \text{N}$ führen würde, was bei den Azohydrazonen der Fall ist.

Kann man sich mit der Auffassung¹⁾ des Diazobenzols als Nitrosamin nicht befreunden, so wäre, wie ich noch kurz anführen möchte, vielleicht folgender Anschauungsweise der Vorzug zu geben. Sie beruht auf der Möglichkeit, dass die Vereinigung des Diazobenzols z. B. mit Acetessigester nicht auf Substitution, sondern auf einem Additionsprocess beruht. Da die Reaction am glattesten in Gegenwart von Alkali verläuft, so kann man vielleicht annehmen, dass sie nach folgendem Schema stattfindet:



Methylacetessigester würde liefern:



Denkt man sich in diesen Additionsproducten Natrium durch Wasserstoff vertreten, so erhält man die auch nach der vorstehenden Hypothese entstehenden aldolähnlichen Zwischenproducte, welche, wie oben erläutert, durch Wasser- resp. Säureaustritt in Hydrazone oder unter Umständen in Azokörper übergehen können. Die Bildung der übrigen hierher gehörigen Abkömmlinge des Diazobenzols, auch in der aromatischen Reihe, lässt sich natürlich auf ähnliche Weise erklären.

Für die Ausführung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche habe ich wiederum Hru. Dr. Jenschich aufs Beste zu danken.

¹⁾ Dieselbe wird durch Untersuchung ächter Nitrosamine auf ihren Werth geprüft.