

**476. Eug. Bamberger und E. Wheelwright: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther.<sup>1)</sup>**

[Mittheilung von E. Bamberger aus dem chem. Labor. der Akademie d. Wissensch. zu München.]

(V. Mittheilung über »gemischte« Azokörper.)

(Eingegangen am 27. October.)

Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther entsteht nach älteren Versuchen V. Meyer's der sogenannte »Benzolazoacetessigäther«<sup>2)</sup>:

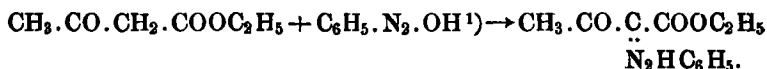
---

<sup>1)</sup> Dass Diazobenzol mit aliphatischen Carbonylverbindungen, welche eine »saure« Methylen- resp. Methingruppe enthalten, (Acetessig- und Malonsäureäther, 1,3-Diketokörpern etc.) gefärbte Producte erzeugt, ist lange — seit den grundlegenden Arbeiten V. Meyer's — bekannt. Dass auch die gewöhnlichen Aldehyde und Ketone, welchen jene acidificirende Atomgruppe fehlt, mit alkalischem Diazobenzol unter Bildung von Farbkörpern reagiren können, habe ich selbst im vorigen Jahre beobachtet. Seit Entdeckung dieser Reaction war ich bemüht, die derselben zu Grunde liegenden Vorgänge zu enträthseln — eine Aufgabe, die jetzt wohl im Wesentlichen gelöst ist, nachdem inzwischen Aceton, Acetaldehyd, Brenztrauben-Lävulin-Acetondiessigsäure, Acetessigäther, Acetessigsäure, Phenylhydrazonbrenztraubensäure und Benzoyl-aceton in Bezug auf ihr Verhalten gegen Diazosalze studirt worden sind.

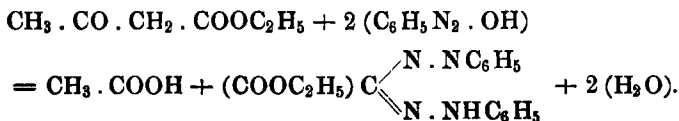
Wenn ich (entgegen meiner ursprünglichen Absicht, die Gesamtergebnisse dieser Arbeiten erst nach endgültigem Abschluss in zusammenfassender Form zur Darstellung zu bringen) schon jetzt ein Kapitel — dasjenige über die Wechselwirkung zwischen Acetessigäther und Diazobenzol — herausgreife, um darüber kurz zu berichten, so geschieht dies auf Wunsch meines Collegen v. Pechmann. Nachdem ich nämlich mit Herrn Wheelwright die im Text beschriebenen »Formazyl«-Verbindungen bereits länger als anderthalb Semester studirt hatte, erfuhr ich zufälliger Weise von Herrn v. Pechmann, dass er dieselben Körper — freilich auf anderem Wege — ebenfalls erhalten und theilweise in gleicher Richtung und mit gleichen Resultaten untersucht habe. Da wir unsere Arbeiten gleichzeitig und ohne gegenseitige Kenntniss ausgeführt hatten, so einigten wir uns dahin, dieselben auch gleichzeitig und unabhängig von einander zur Veröffentlichung zu bringen. Von meiner Seite geschieht dies nur in Form eines kurzen Resumés, da ich später im Zusammenhang mit Anderem ausführlicher auf dasselbe Thema zurückkommen werde.

Das Studium der im Text beschriebenen, nach meiner Methode äusserst leicht zugänglichen »Formazyl«-Verbindungen werde ich im Einverständnis mit Herrn v. Pechmann fortsetzen.

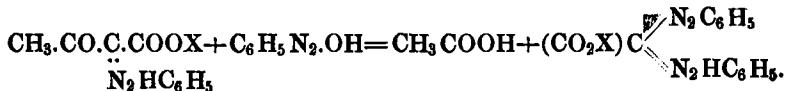
<sup>2)</sup> welcher — nebenbei bemerkt — weder bei 59.5° (Züblin, diese Berichte XI, 1419) noch bei 75° (v. Richter und Münzer, diese Berichte XVII, 1927) sondern bei 82—83° schmilzt.



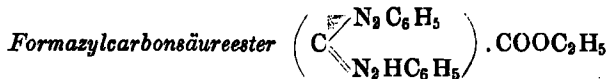
Wir fanden, dass unter nur äusserst wenig veränderten Bedingungen eine ganz andre Substanz erhalten wird, von deren Constitution und Bildungsweise die folgende Gleichung ein qualitativ und quantitativ<sup>2)</sup> getreues Bild giebt:



Dieses Essigätherderivat, welches wir aus unten zu erörternden Gründen »Formazylcarbonsäureester« nennen, kann auch aus dem V. Meyer'schen »Benzolazoacetessigester« hergestellt werden:



Der



bildet bei langsamer Krystallisation compacte, granatrothe Prismen mit intensivem, stahlblauem Reflex (von Dr. Muthmann gemessen), bei rascher Abkühlung aber (z. B. aus erkaltendem Alkohol oder Ligroin) hell tombakbraune, sehr stark bronceglänzende Blättchen. Schmp. 114.5—115°, bei schnellem Erhitzen höher — bis 117°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, welche durch wenig Wasser in Roth, durch Eisenchlorid in schmutzig Blaugrün umschlägt.

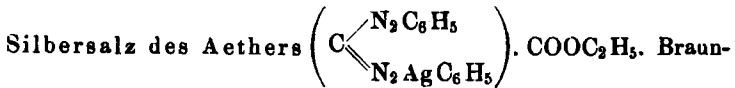
In den organischen Solventien leicht löslich, in der Hitze erheblich mehr als in der Kälte; am wenigsten leicht in Ligroin. Unlöslich in Wasser und Alkalien<sup>3)</sup>. Die alkoholische Lösung wird durch letztere

<sup>1)</sup> Ich benutze vorläufig noch diese Formel für das (in alkalischer Lösung befindliche) Diazobenzol, obwohl ich dieselbe durchaus nicht für sicher festgestellt halte. Ich komme demnächst bei Gelegenheit eines Berichts über die Oxydation alkalischer Diazolösungen auf diese Frage zurück. ■

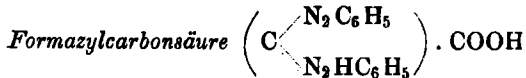
<sup>2)</sup> Abgesehen von Spuren von Benzolazoacetessigsäure, welche stets nebenher entstehen.

<sup>3)</sup> V. Meyer's »Benzolazoacetessigäther« löst sich in Alkalien, was einem nicht entgehen kann, wenn man die alkoholische Lösung in alkalisches Wasser gießt. Er bleibt alsdann gelöst und fällt auf Säurezusatz aus. Auch andre Hydrazone zeigen diese Alkalilöslichkeit. Es ist daher falsch, dieselbe als Beweis für die Gegenwart der Atomgruppe  $(\text{CH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  gelten zu lassen, wie dies z. B. in der Dissertation von Reitzenstein (Würzburg 92) geschieht.

tief dunkelroth gefärbt, indem sich Salze mit dem Atomcomplex (N. NRC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) bilden.



rother, voluminöser Niederschlag; zeigt getrocknet grünen metallischen Reflex; in heissem Alkohol unter Silberabscheidung löslich.



entsteht beim Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali. Kirschrothe, seideglänzende Nadelchen mit blauem Oberflächenschimmer. Schmilzt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung langsam erhitzt bei 158.5°, schnell erhitzt höher — bis 164°. Löst sich in Schwefelsäure wie der Aether. Leicht löslich in heissem Alkohol, erheblich schwerer in kaltem; sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton. Schwer löslich in kaltem Ligroin, mässig leicht in kaltem Aether.

Kaliumsalz, C<sub>14</sub>N<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>K. In heissem Wasser leicht, in kaltem sehr viel weniger löslich; krystallisirt aus erkaltendem Wasser oder Alkohol in rothbraunen, bronceglänzenden, blau schimmernden Blättchen resp. Nadelchen; schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 188—189°.

Natriumsalz, C<sub>14</sub>N<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Na. In kaltem Wasser sehr schwer und selbst in heissem nicht eben leicht löslich; ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, sehr viel weniger in kaltem. Intensiv bronceglänzende, braunrothe Nadelchen mit violettem Reflex. Wird durch Chlornatrium fast vollständig ausgesalzen. Schmilzt bei 200—201° unter starker Gasentwicklung.

Silbersalz, C<sub>14</sub>N<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Na. Violetter, krystallinischer, auch in heissem Wasser kaum löslicher Niederschlag. Getrocknet erscheint er dunkelgrünbraun mit intensivem grünen Reflex. Verpufft beim Erhitzen.

Ammonsalz, büschelförmig angeordnete, grünlich braune, metallisch glänzende Nadeln, in Wasser — besonders heissem — leicht löslich.

Baryumsalz, braunrothe, bronceglänzende Nadelchen von metallischem Oberflächenschimmer; erscheint in stark verdünnter Lösung erst nach einigen Augenblicken. In heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich.

Silbersalze geben alle die zahlreichen Hydrazone, welche mir jetzt durch die Hände gegangen sind. Sie scheiden sich in der Regel aus, wenn man die alkoholische Lösung mit Silbernitrat und dann tropfenweis mit ammoniakalischem Wasser versetzt. Vielleicht ist die Reaction bisweilen geeignet, um Azokörper von Hydrazonen zu unterscheiden.

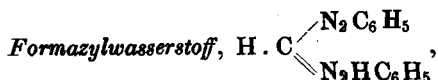
Calciumsalz, wie das Baryumsalz.

Zinksalz rothe krystallinische Flocken, scheidet sich bei grosser Verdünnung erst nach einigen Secunden ab. Löslich in viel kochendem Wasser.

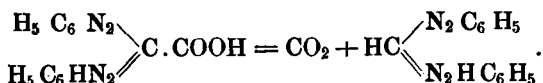
Bleisalz, ähnlich aber noch schwerer löslich.

Kupfersalz, braunrother Niederschlag.

Auf Zusatz von Quecksilberchlorid bleibt die Lösung des Kaliumsalzes klar, erscheint aber im durchfallenden Licht tief dunkelroth, im auffallenden grünbraun fluorescirend.



entsteht aus der Säure beim Erhitzen (erst auf 160°, dann — nach begonnener Kohlensäureentwicklung — auf 130°). Auch bei andauerndem Kochen mit alkoholischem Kali.

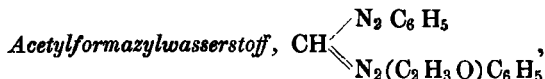


Am zweckmässigsten durch Verseifung der Acetylverbindung mit methylalkoholischem Kali.

Ponceaurothe Nadeln mit blauem Schimmer. In den organ. Solventien leicht löslich, schwer nur in Ligroïn. Schmilzt bei 119 bis 120°. Löst sich grün-blau in conc. Schwefelsäure. Die Farbe schlägt durch wenig Wasser in Roth um. Die alkoholische Lösung wird in Folge von Salzbildung auf Alkali- oder Mineralsäurezusatz tief dunkelroth. Löst sich in Wasser — namentlich heissem — spärlich auf; die gelbe Farbe dieser Lösung schlägt auf Zusatz von Alkalien oder Mineralsäuren in Himbeerroth um (Salzbildung). — Eine Silberverbindung von der (übrigens noch zu controllirenden) Formel



scheidet sich als ziegelrothes Krystallpulver auf Zusatz von alkohol. Silbernitrat zur alkohol. Lösung des Farbstoffs ab. Leicht löslich (unter Zersetzung und Spiegelbildung) in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem.

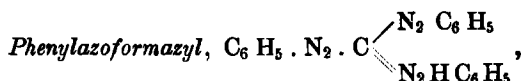


durch Acetylierung von Formazyhwasserstoff (mittels Eisessig + Acetanhydrid) oder einfacher durch Kochen der Formazyldcarbonsäure mit einer Mischung von  $\frac{1}{3}$  Eisessig und  $\frac{2}{3}$  Essigsäureanhydrid<sup>1)</sup>. Orange gelbe, bronceglänzende, zwillingsartig durch einander gewachsene

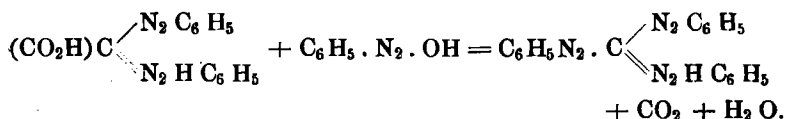
<sup>1)</sup> Vgl. Meyer, Monatsh. f. Chem. 1892, 346.

Nadeln, Schmelzpunkt 188 bis 188.5°. Löst sich in conc. Schwefelsäure kornblumenblau.

In heissem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwierig löslich; ausserordentlich leicht in Chloroform. In Benzol und Eisessig in der Hitze sehr leicht, in der Kälte wesentlich schwerer löslich. In heissem Aether ziemlich leicht, in kaltem mässig löslich. Unlöslich in Wasser. Die gelbe alkoholische Lösung wird in Folge von Verseifung auf Zusatz von Alkalien dunkelroth.



entsteht durch Einwirkung von alkalischem Diazobenzol auf Formazylcarbonsäure:



Je nach den Krystallisationsbedingungen diamantglänzende, dunkelrubinrothe Nadeln oder schwarzrothe, intensiv atlasglänzende Blättchen. Schmp. 162°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, welche mit wenig Wasser in Roth umschlägt. In heissem Alkohol mässig leicht, in kaltem recht schwer löslich; sehr leicht in Chloroform und Benzol, in heissem Eisessig leicht, in kaltem sehr viel weniger und ziemlich leicht in Aether löslich. Auch Aceton löst leicht.

Bei der

*Einwirkung heisser, conc. Mineralsäuren auf Formazylcarbonäther*

entstehen ausser Anilin noch zwei basische Substanzen.

1. Hellschwefelgelbe Nadeln. Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ . Schmelzpunkt 170—171°. In organ. Solventien leicht, in kochendem Wasser ziemlich schwer, in kaltem ausserordentlich schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine blutrothe Lösung. Löslich mit goldgelber Farbe in mässig verdünnten Mineralsäuren; Wasser scheidet es wieder aus. Zinnchlorür oder Zinkstaub erzeugt damit tiefgrüne Fällung. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Unzersetzt sublimirbar. Canariengelber, auf Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen oder wässrigen Lösung krystallinisch ausfallender Niederschlag von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2, 2\text{AgNO}_3$ .

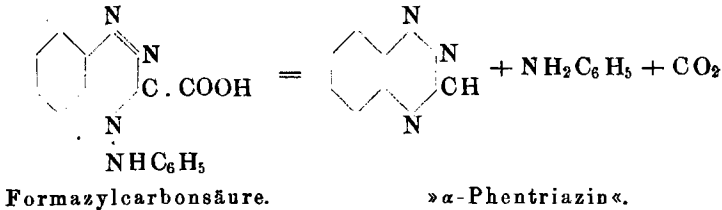
Identisch mit Phenazin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  (Azophenylen von Claus).

2. Tief orangerothe, glänzende Nadeln. Formel  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3$  Flüchtig mit Wasserdampf. Von eigenthümlich süsslichem und zugleich

chinolinartigem Geruch. Sublimirbar. Schmelzpunkt 74 — 75°. In organischen Solventien sehr leicht und auch in Wasser — besonders heissem — leicht löslich. Wird schon durch wenig Alkali »ausgesalzen«. Die gelbe Lösung wird durch Zink und Salzsäure augenblicklich entfärbt.

Sehr wahrscheinlich identisch mit Bischler's<sup>1)</sup> » $\alpha$ -Phentriazin« (aus Formyl-*o*-nitrophenylhydrazin).

Bildet sich aus Formazylcarbonsäure nach folgendem Schema:



Derartige, unter Anilinabspaltung verlaufende Ringschliessung aus Hydrazonen habe ich auch bei anderen Formazylverbindungen constatirt<sup>2)</sup>. Die so erzeugten Substanzen vereinigen in sich den Charakter von Chinolin- und Azokörpern. Das obige Doppelsystem wäre daher vielleicht zweckmässiger »Azolin« zu nennen.

Zum Schluss noch einige Worte über das Phenylazoformazyl,  $\text{C} \begin{array}{l} \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . Diese aus Formazylcarbonsäure und Diazobenzol erhaltene Substanz ist identisch mit derjenigen, welche ich früher als Nebenproduct bei der Reaction zwischen Acetessigsäure (oder auch Brenztraubenaldehydrazon,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array}$ ) und Diazobenzol erhalten hatte<sup>3)</sup>. Inzwischen bin ich dem nämlichen Körper auch begegnet, als ich Diazobenzol einwirken liess auf Aceton, Acetaldehyd, Brenztraubensäure, »Mesoxalaldehydbishydrazon« u. s. w.

Die befremdlich erscheinende Thatsache, dass das verschiedenartigste Material mit Diazobenzol dasselbe Product zu erzeugen ver-

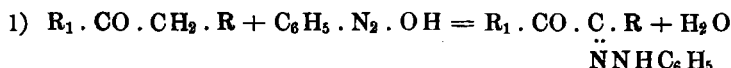
<sup>1)</sup> Noch nicht ganz sicher, weil dieser (diese Berichte XXII, 2806) den F. P. zu 65—66° angiebt, also 9° niedriger, als unsere Substanz schmilzt. Sonst besteht vollständige Identität. Nachtrag: Eine inzwischen (bis zum Einlauf der Korrektur) uns von Herrn Bischler gütigst übersandte Probe seines Präparats zeigte, nachdem wir dasselbe durch Sublimation gereinigt hatten, ebenfalls den Schmelzpunkt 74 — 75°. Ueber die Identität kann also kein Zweifel bestehen.

<sup>2)</sup> Mit Versuchen, auf analoge Weise Zimmthydrazon in Chinolin zu verwandeln, bin ich noch beschäftigt.

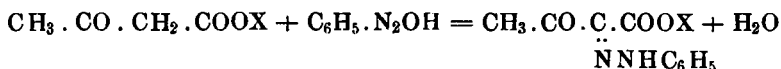
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 3264.

mag, wird verständlich, wenn man die Ergebnisse berücksichtigt, welche aus dem Studium der Einwirkung stark alkalischer Diazolösungen auf Aldehyde und Ketone hervorgegangen sind. Soweit ich nach dem bisher gesammelten Material urtheilen kann, sind es die folgenden:

Es spielt sich im Allgemeinen die Reaction ab:



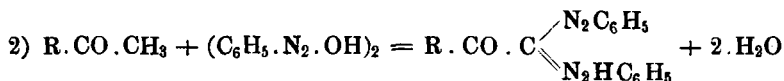
Beispiel:



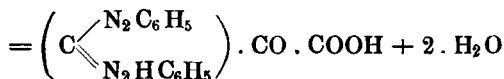
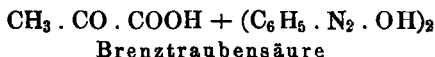
Acetessigäther.

»Benzolazoacetessigäther«.

Ist mit dem Carbonyl nicht eine Methylene- sondern eine Methylgruppe verbunden, so werden alle drei Wasserstoffatome in derselben substituirt: eins durch (N : N C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), die zwei anderen durch (N . NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):



Beispiel:



Formazyglyoxalsäure.

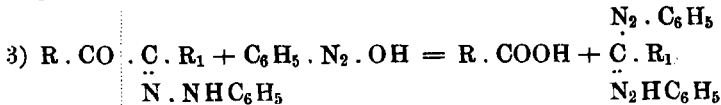
Dieser substituirten Methylgruppe begegnet man daher beim Studium der Einwirkung von Diazokörpern auf Carbonylverbindungen ausserordentlich häufig. Ich schlage — nach Uebereinkunft mit Hrn. v. Pechmann — für dieselbe den Namen »Formazyl« vor. Sind die beiden Phenyle durch andere Radicale substituirt, so werden letztere besonders genannt; z. B.  $\left( C \begin{array}{l} \diagup N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagdown N_2 H \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \right)$  »Ditolylformazyl«. Sind die Radicale verschieden<sup>1)</sup>, so setzt man demjenigen, welches dem Azorest angehört, ein »a«, demjenigen aber, welches dem Hydrazonrest angehört, ein »h« vor; z. B.  $\left( C \begin{array}{l} \diagup N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \diagdown N_2 \cdot H \cdot C_6H_5 \end{array} \right)$

<sup>1)</sup> Ich habe bereits mehrere solcher »gemischten« Formazyilverbindungen dargestellt.

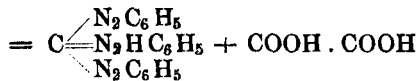
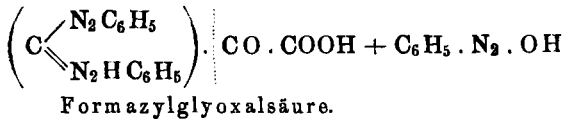
»a«-Nitrophenyl-»h«-phenylformazyl;  $\left( \begin{array}{c} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{N}_2 \text{H C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$  »a«-Tolyl-»h«-Phenylformazyl u. s. w.

Die Wirkungsart des Diazobenzols ist durch die obigen Gleichungen noch nicht erschöpfend dargestellt. Es findet häufig nebenher ein dritter Vorgang<sup>1)</sup> statt, welcher unter Umständen sogar allein zur Geltung kommen kann. Derselbe besteht darin, dass die zunächst entstehenden Hydrazone durch das alkalische Diazobenzol an derjenigen Stelle aufgespalten werden, an welcher das Carbonyl mit der

Atomgruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$  verbunden ist; das Hydroxyl des Diazobenzols verbindet sich mit dem carbonylhaltigen Spaltungsstück, der Complex ( $\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit dem anderen Fragment:

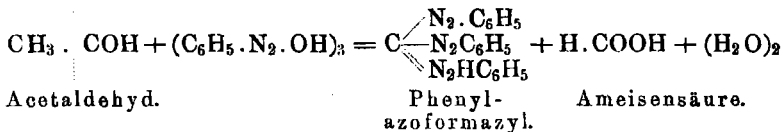


Beispiel:



Phenylazoformazyl. Oxalsäure.

Bei der Brenztraubensäure spielen sich die Prozesse 2) und 3) nebeneinander ab und können getrennt beobachtet werden; beim Acetaldehyd erleidet jedes Molekül, welches den zweiten durchmacht, auch sofort die Spaltung 3); daher konnte nur folgender Vorgang constatirt werden:

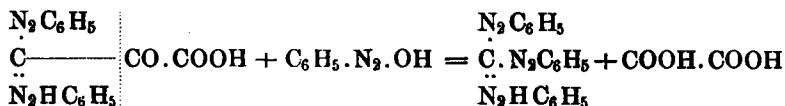


Der Vorgang 3) ist im Princip identisch mit der »Säure- oder Ketonspaltung« des Acetessigäthers. In unserem Falle haben wir die substituirte Methylengruppe  $\left( \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{N}_2 \text{HC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$ , welche indess nicht (wie

<sup>1)</sup> Oft (z. B. beim Brenztraubenaldehydazon) lässt sich derselbe vollständig vermeiden, wenn man statt des freien Alkalis kohlensaures Salz anwendet.



dort) mit zwei Carbonylen, sondern nur mit einem verbunden zu sein braucht, damit die Spaltung eintritt, z. B.

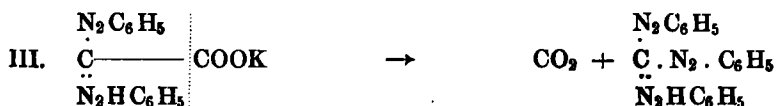
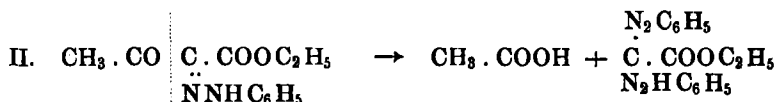
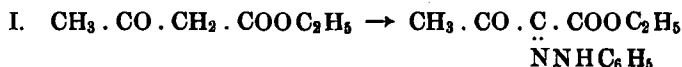


Auch addirt sich hier nicht (OH) + H, sondern (OH) + (N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

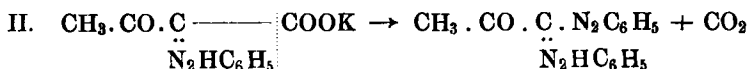
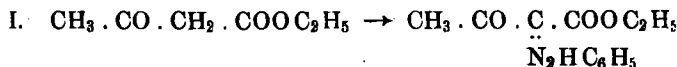
Ist die Gruppe  $\left( \begin{array}{c} \text{C} \\ \vdots \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$  beiderseits mit CO verbunden, so kann wie beim Acetessigäther die Aufspaltung (je nach den Versuchsbedingungen) an zwei Stellen stattfinden; so erhält man aus Benzolazoacetessigäther resp. -azoacetessigsäure  $\left( \text{C} \begin{array}{l} \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  neben Essigsäure resp. CH<sub>3</sub> · CO · C  $\begin{array}{l} \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array}$  neben Kohlensäure.

Ich komme zum Phenylazoformazyl zurück. Man versteht jetzt, warum man diese nur ein Kohlenstoffatom enthaltende Substanz aus den verschiedenartigsten Carbonylverbindungen — gleichviel, wie lang die Kohlenstoffkette derselben ist — erhalten kann. Der sich mehrere Male nacheinander abspielende Vorgang 3) erklärt dies sehr einfach. Jene Kette zerreisst an der Stelle, wo die Glieder CO und C

$\begin{array}{c} \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \vdots \end{array}$  mit einander verbunden sind; das eine Bruchstück wird — falls es noch eine Carbonylgruppe enthält — unter der Einwirkung eines zweiten Moleküls Diazobenzol abermals aufgespalten und diese Vorgänge wiederholen sich, bis schliesslich als Rudiment nur noch ein einziges Kohlenstoffatom übrig bleibt — eben in der Gestalt des Phenylazoformazyls. Das illustrativste Beispiel für diese fortlaufende Reihe von Spaltungsprocessen bietet der Acetessigäther:

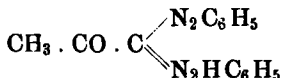


Man kann den »Benzolazoacetessigäther« (Gleichung I) auch an anderer Stelle aufspalten; das Endproduct ist indess auch dann wieder Phenylazoformazyl:



(Man kann Phenylazoformazyl übrigens auch direct erhalten, wenn man eine Lösung von 1 Mol. acetessigsäurem Kali in eine stark alkalische Lösung von 3 bis 3.5 Mol. Diazobenzol unter guter Kühlung eintropfen lässt.)

Das in Gleichung II vorkommende Methylformazylketon



ist identisch mit derjenigen Substanz, welche ich als Product der Einwirkung von Diazobenzol auf Aceton (oder Acetessigsäure oder Brenztraubenhydrazon) beschrieben <sup>2)</sup> und als »Bishydrazon des Mesoxalaldehyds« bezeichnet habe. Die durch diesen Namen ausgedrückte Auffassung ist, wie jetzt (auf Grund später mitzutheilender Beweisführung) feststeht, falsch. Die Substanz ist nicht — was ich irrthümlicherweise angab und hiermit zurücknehme — sym-

<sup>1)</sup> Man wird Phenylazoformazyl noch aus sehr vielen anderen Aldehyden und Ketonen als Endproduct der Einwirkung alkalischen Diazobenzols erhalten können, nämlich — wie sich aus den Erörterungen des Textes ergibt — aus allen denjenigen, welche die Gruppe (CO.CH<sub>3</sub>) oder die Gruppe (CO.CH<sub>2</sub>.CO) enthalten, und in welchen mit CO, wie es scheint, kein aromatisches Alkyl verbunden sein darf. Diejenigen dagegen, welchen der Complex .(CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO).

angehört, werden als letztes Reactionsproduct Diformazyl  $\left( \underset{\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5}{\text{C}} \begin{matrix} \nearrow \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \end{matrix} \right)$

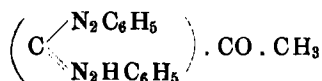
$\left( \underset{\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5}{\text{C}} \begin{matrix} \nearrow \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \end{matrix} \right)$  liefern müssen, wenn neben CO kein aromatisches Alkyl steht. Letzteren Körper glaube ich auch bereits seit längerer Zeit unter Händen zu haben; indess fehlen noch die zwingenden Beweise.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 2794 und 3260.

metrisch, sondern asymmetrisch gebaut. Die ältere Formel  
 $\text{CH} : \text{N}_2 \text{H C}_6 \text{H}_5$

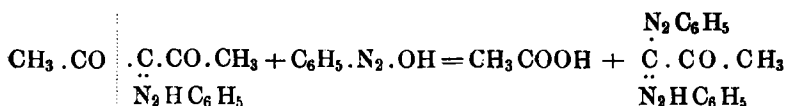
$\ddot{\text{C}}\text{O}$  ist daher durch die folgende zu ersetzen:

$\text{CH} : \text{N}_2 \text{H C}_6 \text{H}_5$



und an Stelle des Namens »Mesoxaldehydbisphenylhydrazon« tritt die Bezeichnung Formazylmethylketon.

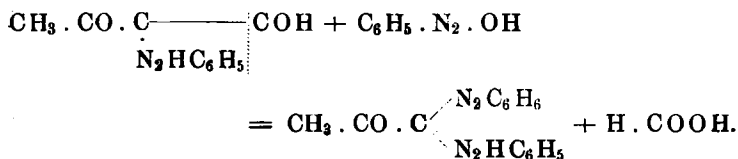
Für die asymmetrische Structur dieser Substanz sprach sich schon kürzlich Claisen <sup>1)</sup> auf Grund der Beobachtung aus, dass dieselbe auch durch Einwirkung von Diazobenzol auf »Benzolazoacetylaceton« neben Essigsäure entsteht. Meine Erfahrungen sprechen einigermaassen dafür, dass das letztgenannte Diketon nicht, wie Claisen annimmt, ein Azokörper  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ , sondern ein Hydrazon ist  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ ,  $\text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5$  (  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  ). Alsdann wäre die Bildung von Formazylmethylketon aus dieser Substanz nur eins von den vielen Beispielen des Processes 3):



und aus demselben Grunde dürfte auch Claisen's »Benzolazoacetessigaldehyd« nicht die ihm von seinem Entdecker zugeschriebene

Azoformel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COH}$ , sondern die Hydrazonformel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COH}$ ,  $\text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5$

besitzen; die von Claisen constatirte Entstehung von Formazylmethylketon aus diesem Aldehyd würde sich ebenfalls in bester Uebereinstimmung mit den oben geschilderten Ergebnissen befinden:

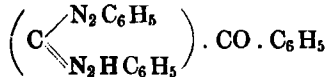


<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 749.

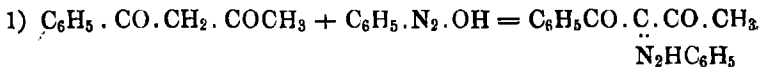
Für meine Auffassung, dass die Claisen'schen Azokörper Hydrazone sind, spricht vielleicht noch ein anderer Umstand. Claisen hatte zusammen mit Beyer gefunden, dass sich Benzoylacetone,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , mit Diazobenzol zu einem von ihm als »Phenylazobenzoylacetone« bezeichneten und durch die Formel  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$  charakterisirten gelben Körper vereinigt<sup>1)</sup>.



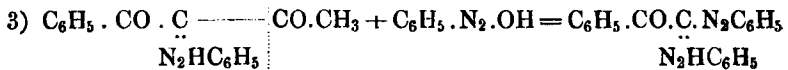
Als ich den Versuch wiederholte — nur mit der Abänderung, dass für die Anwesenheit von viel freiem Alkali gesorgt wurde — beobachtete ich zwar auch die Entstehung des Claisen'schen Körpers; indess war derselbe nur als Nebenproduct neben einem (meinem Formazylmethylketone äusserst ähnlichen) Körper entstanden, welcher bei näherer Untersuchung als Formazylphenylketone,



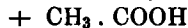
erkannt wurde. Ich halte es für wahrscheinlich, dass auch die Bildung dieser zwei Substanzen den Schemen 1 und 3 entspricht:



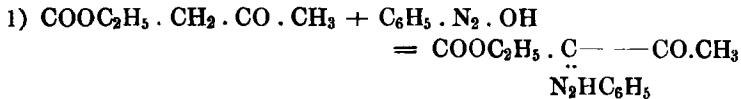
Claisen's »Benzolazobenzoylacetone



Formazylmethylketone



Diese beiden Prozesse sind den beim Acetessigäther von uns beobachteten so analog, dass es sehr nahe liegt, auch den Reactionsproducten analoge Constitution zuzuschreiben. Auch beim Acetessigäther können gleichzeitig folgende nach Schema 1) und 3) stattfindende Vorgänge beobachtet werden:

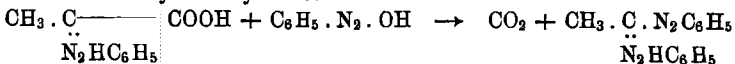


V. Meyer's Benzolazoacetessigäther<sup>2)</sup>

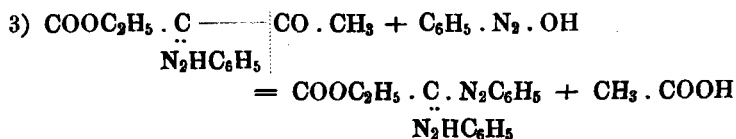
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1705.

<sup>2)</sup> Wird, da er ungewöhnlich leicht verseifbar ist, unter den Bedingungen des Versuchs nicht als Aether sondern als Säure erhalten, was natürlich für obige Betrachtung ohne Belang ist.

Zu erwähnen wäre noch, dass Phenylhydrazonbrenztraubensäure mit Diazobenzol Methylformazyl liefert:



Letzteres ist dem im Text genannten Formazylwasserstoff in jeder Beziehung sehr ähnlich. Näheres später mit Herrn Jens Müller.



Formazylcarbonäther

Da aber das Product des ersten Processes (welches ebenfalls früher als Azokörper aufgefasst wurde, daher noch der Name »Benzolazoacetessigäther«) ein Hydrazon ist, so dürfte auch der aus Benzoylacetone analog gebildete Claisen'sche Körper ein Hydrazon sein.

Ich bin durch meine Versuche überhaupt zu der Ansicht gekommen, dass (stark alkalisches) Diazobenzol, wenn es auf Aldehyde oder Ketone einwirkt, die Methylengruppe derselben stets in den Atomcomplex (C: N<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) verwandelt.

Näheres über die hier nur angedeuteten Untersuchungen wird später in Gemeinschaft mit den beteiligten Herren Mitarbeitern veröffentlicht werden.

#### 477. H. Hosaeus: Einwirkung von β-Naphtol auf Formaldehyd.

(Eingegangen am 28. October.)

Bekanntlich ist der Formaldehyd in älterer und neuerer Zeit mehrfach zu Synthesen benutzt worden und Baeyer<sup>1)</sup> hat zuerst durch Condensation von aromatischen Alkoholen, von Gallussäure, sowie von Kohlenwasserstoffen mit Formaldehyd (in Form von Methylennono- und diacetat) Condensationsproducte erhalten, und dies mit ter Meer<sup>2)</sup> fortgesetzt.

In vielen Fällen ist unter Austritt von Wasser ein Molekül Formaldehyd mit zwei Molekülen der zu addirenden Gruppen zusammengetreten, in anderen Fällen haben sich gleiche Moleküle Formaldehyd und der reagirenden Stoffe vereinigt. Kleeberg<sup>3)</sup> hat diese Reactionen weiter verfolgt, indem er die jetzt käufliche Formaldehydlösung benutzte.

Ähnliche Versuche hat Tollens schon vor mehreren Jahren angestellt, jedoch nichts darüber veröffentlicht; er hat, wie er mir mittheilt, durch Erhitzen von verdünnten Formaldehydlösungen mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 1044; VI, 220.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1200.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 263, 283.