

| | Gefunden | Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_2$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 62.7 | 62.9 pCt. |
| H | 4.8 | 4.5 > |
| N | 20.9 | 20.9 > |

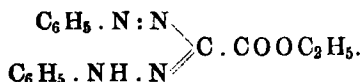
Die Arbeit über die Einwirkung von Diazobenzolverbindungen auf Oxalessigester wird von Hrn. Kiesewetter fortgesetzt und hat derselbe auch das Studium der Einwirkung der Nitrosamine auf Oxalessigester übernommen.

510. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone. (Synthese von Formazylverbindungen).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der in der vorigen Abhandlung beschriebene »Formazylcarbonsäureester« entsteht durch Einwirkung zweier Moleküle Diazobenzol auf Oxalessigester und hat die Formel



Diese Verbindung und ihre Constitution ist von Jensen und mir unabhängig von Bamberger¹⁾ aufgefunden worden. Nachdem das Gebiet der Formazylverbindungen indessen bereits ausführlich bearbeitet worden ist, wie die neuesten Veröffentlichungen von Bamberger und v. Pechmann²⁾ zeigen, so werde ich im Folgenden nur meine bisherigen Versuche mittheilen.

Die oben angegebene Formel des Formazylcarbonsäureesters³⁾ bestimme mich dazu, die Einwirkung von Diazobenzol auf das Hydrason der Glyoxylsäure und andere Hydrazone zu untersuchen (siehe vorstehende Abhandlung). Ohne es zu wissen, folgte ich damit derselben Idee wie v. Pechmann (a. a. O.).

I. Einwirkung von Diazobenzol auf Benzylidenhydrason.

Das Hydrason des Benzaldehyds wurde in Alkohol gelöst mit einer alkoholischen Lösung von Natrium und dann mit der berech-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 3201.

²⁾ Diese Berichte XXV, 3175.

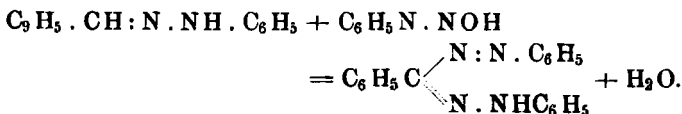
³⁾ Ich bediene mich hierbei der von den beiden Forschern vorgeschlagenen Nomenclatur.

neten Menge einer Lösung von Diazobenzolchlorid in der Kälte versetzt. Es entstand sofort ein schön rother Niederschlag, dessen Menge etwas mehr betrug als das angewendete Benzylidenhydrazon (6.5 aus 5 g).

Zur Reinigung wurde das Product einmal aus Ligroin und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. So erhält man es in flachen Nadelchen von schöner dunkelrother Farbe. Die Oberfläche der Krystalle zeigt einen prächtigen Metallglanz von goldähnlicher Farbe. Der Schmelzpunkt variirt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Bei langsamem Erhitzen liegt er bei 167—168°.

| | Gefunden | Ber. für C ₁₉ H ₁₆ N ₄ |
|---|----------|---|
| C | 75.6 | 76.0 pCt. |
| H | 5.6 | 5.3 » |
| N | 18.7 | 18.7 » |

Dieser schöne Körper ist also nach folgender Gleichung entstanden:



Ich zweifle nicht, dass hier das von Pechmann¹⁾ erwähnte und auf demselben Wege erhaltene »Formazyphenyl« vorliegt. V. Pechmann giebt allerdings den Schmelzpunkt dieser Verbindung als »ungefähr 175°« an. Es ist wohl möglich, dass die verschiedene Art des Erhitzens diese Differenz veranlasst hat. In den organischen Lösungsmitteln ist der Körper durchweg leicht löslich, am schwersten noch in Alkohol und Ligroin. In Wasser und verdünnter Natronlauge ist er unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit prachtvoll dunkelblaugrüner, in rauchender Salzsäure mit violetteroher Farbe.

II. Einwirkung von Diazobenzol auf Glyoxylsäurehydrazon.

Das Hydrazon der Glyoxylsäure wurde in verdünntem Alkali gelöst und mit der berechneten Menge einer Diazobenzolchloridlösung versetzt. Es entstand sofort ein rother Niederschlag. Durch aufeinanderfolgendes Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol wurden neben einer geringen Menge eines gelben Körpers dunkelrothe broncglänzende Blättchen erhalten, die bei 160—162° schmolzen. Die Analyse bewies, dass bei der Reaction Kohlensäure abgespalten worden war, was beim Ansäuern der Flüssigkeit auch direct gesehen werden konnte; sie konnte jedoch keine Entscheidung zwischen den beiden Formeln C₁₃H₁₂N₄ und C₁₉H₁₆N₆ geben.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 3180.

