

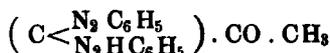
528. Eug. Bamberger und J. Lorenzen: Ueber Formazylmethylketon<sup>1)</sup>.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(VI. Mittheilung über gemischte Azokörper.)

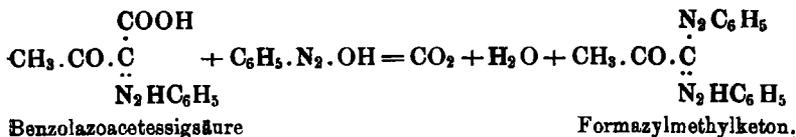
(Eingegangen am 1. December.)

Das vor einiger Zeit<sup>2)</sup> beschriebene Product der Einwirkung von alkalischem Diazobenzol auf Aceton (oder Acetessigsäure oder Brenztraubenaldehydrazon<sup>3)</sup> ist seit der Zeit seiner Entdeckung sorgfältig studirt und — wie schon unlängst<sup>4)</sup> angedeutet wurde — als Formazylmethylketon

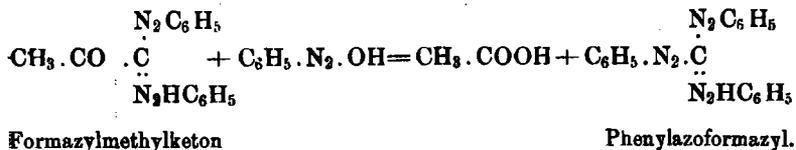


erkannt worden. Diese Auffassung gründet sich auf folgende Beobachtungen:

1. Ueberlässt man »Benzolazoacetessigsäure«, deren Constitution durch die Untersuchungen von Japp und Klingemann festgestellt ist, der Einwirkung einer Lösung von Diazobenzolchlorid in überschüssiger Soda, so verwandelt sie sich (in ziemlich glatter Weise<sup>5)</sup>) in Formazylmethylketon:



2. Unter der Einwirkung des nämlichen Reagens bei Gegenwart von freiem Alkali wird Formazylmethylketon in Phenylazoformazyl und Essigsäure zerlegt:



<sup>1)</sup> Diese schon im letzten Sommer beendete Untersuchung wird — obwohl sie weitergeführt wird — schon jetzt mitgetheilt, weil Hr. Dr. Lorenzen verhindert ist, sich ferner daran zu betheiligen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 2793.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 3260, 3263.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXV, 3210.

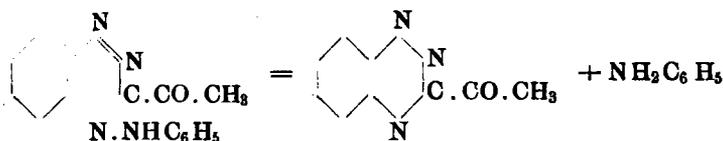
<sup>5)</sup> Aus 2 g Säure werden 1.95 g nahezu chemisch reines Keton erhalten, während sich 2.6 g berechnen.

Bei der Bedeutung, welche die Abspaltung von Essigsäure für die vorliegende Frage besitzt, haben wir dieselbe nicht nur qualitativ nachgewiesen, sondern auch in Form des Silbersalzes zur Analyse gebracht.

Diese Auffassung von der Constitution des Formazylmethylketons, zu welcher die genannten Beobachtungen geführt haben<sup>1)</sup>, befindet sich nun auch in guter Uebereinstimmung mit sämtlichen Reactionen, welche wir beim Studium des Formazylmethylketons kennen gelernt haben. Es sind die folgenden:

*Die Einwirkung concentrirter Mineralsäuren*

erfolgt im Sinne des Schemas:



Das Einwirkungsproduct, » $\beta$ -Phentriazol- $\alpha$ -methylketon«, welches in leicht erkennbarer Beziehung zu dem auf analoge Weise aus Formazylocarbonsäure kürzlich<sup>2)</sup> erhaltenen  $\beta$ -Phentriazin steht, bildet goldgelbe glitzernde, bei 121.5—122.5<sup>0</sup> schmelzende Nadeln, von schwach basischen Eigenschaften, welche sich in concentrirten Mineralsäuren auflösen und durch Wasser wieder gefällt werden. Kochendes Wasser nimmt sie leicht, kaltes sehr viel weniger auf. Leicht sind sie in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aether und besonders Chloroform, sehr schwer in kaltem Ligroin und mässig leicht in heissem löslich.

Das Hydrazon des  $\beta$ -Phentriazol- $\alpha$ -methylketons,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ , durch Behandlung der alkoholischen Ketonlösung mit Phenylhydrazin leicht zu erhalten, bildet ziegelrothe, intensiv atlasglänzende, flache Nadeln vom Aussehen des Azobenzols, welche, nachdem sie zuvor dunkler geworden und erweicht sind, bei 202<sup>0</sup> schmelzen. Alkohol nimmt sie in der Kälte sehr schwer und selbst kochend nicht gerade leicht auf. In Aether sind sie schwer (hellgelb), in Ligroin sehr schwer (ebenso), leicht in heissem Aceton oder Benzol (orangeroth), erheblich schwerer in kaltem löslich.

<sup>1)</sup> Zum gleichen Resultat gelangte auch schon Claisen (diese Berichte XXV, 749) auf anderem Wege.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXV, 3206. Dort ist zu erwähnen versäumt worden, dass dabei (neben Anilin, Azophenylen, Phentriazin) auch Formazylwasserstoff entsteht (mit Wasserdampf ebenso wie die anderen Producte flüchtig).

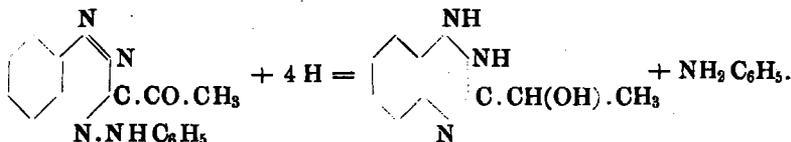
Die Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung ist grünbraun und schlägt auf Zusatz von etwas Bichromat- (oder Eisenchlorid)-lösung in tiefes Blau um.

Reducirt man Phentriazylmethylketon auf dem Wasserbad mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, so entsteht ein in schönen kalkspath-ähnlichen Prismen (Schmp. 165<sup>0</sup>) krystallisirendes Product, dessen Untersuchung noch aussteht.

Eigenthümlich ist die

*Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium*

auf Formazylmethylketon. Dasselbe bewerkstelligt, wie es scheint, die unter Anilinabspaltung erfolgende Bildung des Phentriazinringes schon bei gewöhnlicher Temperatur; da es aber zugleich wasserstoffzuführend wirkt, so erhält man neben Anilin ein stark basisches Product von der Formel  $C_9H_{11}N_3O$ , dessen Bildung vielleicht im Sinne folgender Gleichung interpretirt werden kann:



Unsere Versuche reichen indess nicht aus, um uns ein sicheres Urtheil über den Vorgang zu bilden. Die Substanz stellt gelbe, flache, atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 183<sup>0</sup> dar, welche innerhalb des Lösungsmittels, aus welchem sie krystallisirt sind, prachtvoll violett leuchten; diese sehr charakteristische Erscheinung tritt besonders deutlich bei Anwendung von Ligroïn auf. Die Verbindung löst sich in verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure leicht auf und fällt auf Zusatz von Alkalien in Form gelber Nadelchen wieder aus. Kochendes Wasser nimmt sie ziemlich schwierig auf und setzt sie beim Erkalten fast vollständig als haarfeine, flache, stark lichtbrechende, atlasglänzende Nadeln ab; die kalte Lösung ist daher nahezu ungefärbt. Alkohol, Eisessig, Aether und Chloroform sind schon bei gewöhnlicher Temperatur gute Lösungsmittel. Benzol dagegen nimmt in der Kälte so wenig auf, dass die kochend gesättigte Lösung beim Abkühlen etwa fünf Sechstel der Substanzmenge wieder ausscheidet. Heisses Ligroïn löst ziemlich wenig, kaltes fast gar nicht.

Durch Behandlung mit kochendem Essigsäureanhydrid verwandelt sich das durch Schwefelammonium erzeugte Product in ein farbloses, in prächtigen glasglänzenden Nadeln krystallisirendes, bei 88—89<sup>o</sup> schmelzendes Derivat, dessen Formel sich von der erwarteten durch

den Mindergehalt der Elemente des Wassers unterscheidet; die Wirkung des Anhydrids entspricht also folgender Gleichung:



Das hier kein normales Acetylierungsproduct vorliegt, ergibt sich — abgesehen vom Resultat der Analyse — auch aus dem Verhalten der Substanz, welche sich so beständig erwies, dass sie auf keine Weise in den gelben Körper zurückverwandelt werden konnte, aus welchem sie entstanden war. Voraussichtlich sind diese eigenthümlichen Verhältnisse auf die Angliederung eines dritten Ring-systems zurückzuführen.

Das Anhydroproduct ist eine starke Base, in Säuren leicht löslich und durch Alkalien in Form glänzender Nadeln wieder fällbar. Heisses Wasser nimmt es sehr leicht, kaltes ziemlich leicht auf. Spielend leicht ist es in Eisessig und besonders Chloroform, leicht in Aether, ziemlich leicht in kochendem Lignoïn und schwer in kaltem löslich. Zum Umkrystallisiren sind Wasser und Lignoïn gut geeignet.

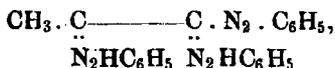
Unerwartet ist auch die Art der

#### *Einwirkung von Phenylhydrazin*

auf Formazylmethylketon. Sie führt je nach den Operationsbedingungen zu vier verschiedenen Reactionsproducten.

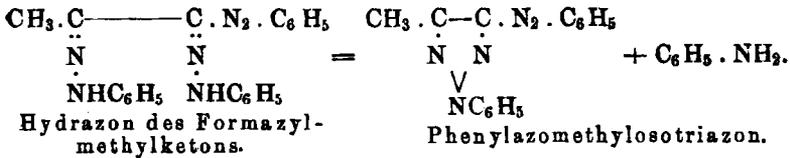
Mässigt man die Energie des Processes durch Abkühlung und Zusatz eines Verdünnungsmittels (z. B. Eisessig), so resultirt das

Phenylhydrazon des Formazylmethylketons,



ein in herrlichen, diamant- oder pechglänzenden schwarzen Nadeln mit dunkelstahlblauem, metallischem Reflex krystallisirender Körper, welcher sich in Eisessig und Alkohol schwer, leicht dagegen in Chloroform mit dunkelrother, fast schwarzer Farbe löst und bei 165° schmilzt. Verweilt die in der Capillare zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit geschmolzene Substanzprobe noch einige Zeit in dem auf 170—180° erhitzten Bade, so bemerkt man, wie sich die Farbe allmählich aufhellt und bald bordeauxroth wird. Lässt man nun erkalten, so erstarrt die Schmelze zu gelbrothen Krystallen, welche sich bei abermaligem Erhitzen bereits bei etwa 110° verflüssigen. Eine in grösserem Maassstabe angeführte Wiederholung des Versuchs zeigte, dass der Schmelzprocess die Abspaltung eines Moleküls Anilin und die gleichzeitige Bildung des fünfgliedrigen Osotriazonringes<sup>1)</sup> zur Folge hat:

<sup>1)</sup> Ueber Osotriazone s. v. Pechmann, diese Berichte XXI.



Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher der Ringschluss bewerkstelligt werden kann: es genügt, die schwarzrothe eisessigsaure Lösung des Hydrazons einige Minuten (bei kleineren Mengen wenige Secunden) zu kochen; die Farbe ist alsdann in Bordeauxroth umgeschlagen und setzt man nun vorsichtig Wasser hinzu, so krystallisiren beim Erkalten nicht mehr die blauschwarzen Nadeln des Dihydrazons, sondern feine, mehrere Centimeter lange, goldgelbe, seideglänzende Prismen — chemisch reines Phenylazomethylsotriazon — und in der Lösung hinterbleibt Anilinacetat.

Diese Beobachtung erklärt es, dass — wenn man Formazylmethylketon in kochender essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin behandelt — nicht das Hydrazon, sondern Anilin und Phenylazomethylsotriazon entsteht.

Letzteres schmilzt bei 122° und wird von kochendem Alkohol leicht, schwierig dagegen von kaltem aufgenommen. Wasser löst es selbst bei Siedetemperatur nur spurenweis; Ligroin dagegen ziemlich leicht, Eisessig leicht, Aether und Chloroform spielend leicht. Es besitzt schwach basische Eigenschaften: concentrirte Mineralsäuren — am besten Schwefelsäure — nehmen es mit dunkel orangerother Farbe auf und setzen es auf Wasserzusatz unverändert ab.

In wieder anderer Weise verläuft die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Formazylmethylketon, wenn die Reaction auf dem Wasserbade ohne Zusatz eines Lösungsmittels vor sich geht. Lebhaftige Stickstoffentwicklung weist darauf hin, dass in diesem Falle von specifischer Hydrazinwirkung keine Rede ist.

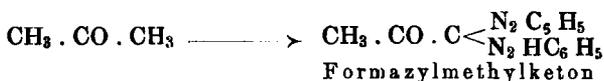
In der That zeigt sich, dass das Phenylhydrazin nur als Reductionsmittel wirkt, denn man erhält auch hier jene prächtig leuchtenden, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 183°, welche oben als Product der Einwirkung von Schwefelammonium auf Formazylmethylketon beschrieben sind. Das Phenylhydrazin vermittelt also die Abspaltung von Anilin und die Addition von Wasserstoffatomen. Man sieht, dass dasselbe je nach der Versuchsanordnung das Formazylmethylketon in ein fünfgliedriges (Sotriazon) oder ein sechsgliedriges (Phentriazin-) System zu verwandeln vermag.

Neben dem bei 183° schmelzenden gelben Körper entsteht noch ein zweites farbloses Product, welches eingehenderer Untersuchung bedarf.

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> über die

*Darstellung des Formazylmethylketons*

wurde hervorgehoben, dass man als Nebenproduct eine in Alkohol schwerer lösliche, in prachtvollen schwarzrothen, atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz erhält. Dieser unliebsame Begleiter des Formazylmethylketons, welcher aus Brenztraubenhydrazon ebenso wie aus Acetessigsäure<sup>2)</sup> bei der Behandlung mit Diazobenzol und Kali entsteht, ist inzwischen<sup>3)</sup> als Phenylazoformazyl erkannt worden. Man versteht leicht, warum man ihn so häufig neben Formazylmethylketon antrifft, wenn man sich des Verhaltens letzterer Substanz gegen Diazobenzol erinnert (s. den Anfang dieser Mittheilung); dem Hauptvorgang:



gesellt sich die Nebenreaction:



hinzu.

Die Trennung beider Producte auf dem Wege fractionirter Krystallisation ist nun, wenn letzteres in irgend erheblicherer Menge gegen ist, recht mühsam und nicht ohne erheblichen Substanzverlust durchführbar. Man kann aber den zweiten Vorgang vollständig ausschliessen, wenn man die Reaction bei Gegenwart von kohlensaurem (statt freiem) Alkali verlaufen lässt. Alsdann erhält man sowohl aus Acetessigsäure als aus Brenztraubenaldehydrazon ausschliesslich Formazylmethylketon. Wir haben uns beider Substanzen als Ausgangsmaterialien bedient, ziehen aber (wegen geringerer Harzbildung) das Hydrazon vor. Als vorzügliche Darstellungsmethode empfehlen wir folgende:

34 g Brenztraubenaldehydrazon (unmittelbares, nicht weiter gereinigtes Product der Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigsäure und daher, wie ich früher<sup>4)</sup> zeigte, bereits etwas Formazylmethylketon enthaltend) werden in 500 g Sprit gelöst, auf 0° abgekühlt und mit einer aus 18.6 g Anilin bereiteten, concentrirt wässrigen Diazobenzolchloridlösung versetzt. Dieses Gemisch wird unter lebhaftem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3264.

<sup>2)</sup> Auch aus Aceton entsteht er, doch in geringerer Menge.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXV, 3206, 3209.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXIV, 3260.

Rühren in eine mit Eis gekühlte Lösung von 100 g Natriumcarbonat in 1.5 bis 2 Liter Wasser eingetragen. Die sofort eintretende Ausscheidung ist zunächst harzig und haftet als klebrige Masse am Glasstab und an der Gefässwandung; im Verlauf weniger Minuten aber wird sie hart und krystallinisch und kann nun bequem abfiltrirt werden. Sie wird gut mit eiskaltem Wasser gewaschen und einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Harzbildung findet garnicht statt.

Auf diese Weise erhält man aus 34 g Benztraubenaldehydrazon 38 g chemisch reines Formazylmethylketon.

Wünscht man letzteres direct aus Acetessigäther darzustellen, so verfährt man in folgender Weise:

100 g Acetessigäther (1 Mol.) werden durch 24stündige Digestion mit einer Lösung von 47 g Kali in 1725 g Wasser verseift, auf 0° abgekühlt, mit einer aus 143 g Anilin (2 Mol.) bereiteten Diazobenzolchloridlösung versetzt und in etwa 3 Liter einer reichlich mit Eis versetzten, zwanzigprozentigen Sodalösung unter fleissigem Umrühren eingetragen. Unter starker Gasentwicklung steigen schwarze, grün schillernde Pechklumpen an die Oberfläche, welche herausgefischt, mit Eiswasser gewaschen resp. durchgeknetet, auf Thon getrocknet, mit wenig Aether gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Das übrige Reactionsproduct, welches sich nicht in Form blasig aufgetriebener Pechmassen sammelt, kann filtrirt und nach dem Waschen und Trocknen direct umkrystallisirt werden.

Die Ausbeute an chemisch reinem Keton — 83 g — ist eine verhältnissmässig geringe, weil sich viel schwarzrothes Harz bildet, welches in den alkoholischen Mutterlaugen verbleibt und nicht in krystallisirte Form gebracht werden konnte <sup>1)</sup>.

Unserer früher gegebenen Charakteristik des Formazylmethylketons fügen wir hinzu, dass dasselbe ein Natriumsalz  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} < \begin{matrix} \text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{N}_2 \text{NaC}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$  bildet, welches lufttrocken ein Molekül Alkohol enthält, durch Wasser zersetzt wird und aus erkaltendem Alkohol in schönen, hochrothen Prismen krystallisirt. Aehnliche Eigenschaften besitzt das Kaliumsalz.

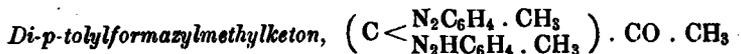
Ein Silbersalz von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} < \begin{matrix} \text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{N}_2 \text{AgC}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$  fällt als schwarzer, pulveriger Niederschlag aus, wenn man die alko-

<sup>1)</sup> Will man das Keton aus Aceton darstellen (eine wegen sehr starker Harzbildung nicht zu empfehlende Methode), so verfährt man zweckmässig derart, dass man die eiskalte, viel freies Alkali enthaltende Diazolösung (1 Mol.) tropfenweis und unter beständigem Umrühren zur eiskalten, wässrigen Acetonlösung (1 — 1.5 Mol.) hinzufliessen lässt. Die dabei stattfindenden Erscheinungen und die Art der Reinigung sind dieselben, wie sie diese Berichte XXIV, 3262 geschildert sind.

holische Lösung des Ketons mit Silbernitrat und tropfenweis mit ammoniakalischem Wasser versetzt.

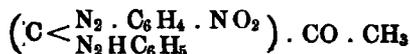
Mittels Kupferacetat kann ein Kupfersalz als schwarzes Pulver erhalten werden.

Um uns mit dem noch neuen Gebiet der Formazylverbindungen besser vertraut zu machen, haben wir die folgenden, dem Formazylmethylketon analog zusammengesetzten und an Farbenpracht und Krystallisationsvermögen demselben ebenbürtigen Verbindungen dargestellt:



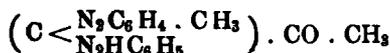
aus acetessigsurem Kali, *p*-Diazotoluol und Natriumacetat zu erhalten, bildet sehr feine, äusserst stark verfilzte und daher papierartig zusammenhaftende, seideglänzende Nadeln von dunkel ziegelrother Farbe, welche bei 153—154° schmelzen und unter dem Druck des Spatels grünen metallischen Reflex zeigen. Ziemlich leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol und mässig leicht in Aether löslich; Chloroform nimmt es schon in der Kälte spielend leicht auf, Benzol und Aceton in der Hitze leicht und erheblich mehr als bei Zimmertemperatur. Die Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung ist kornblumenblau.

*o*α, *p*-Nitrophenyl-*h*κ-phenylformazylmethylketon,



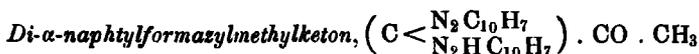
entsteht durch Einwirkung von *p*-Nitrodiazotoluol auf alkoholisches Brenztraubenaldehydrazon bei Gegenwart von Soda und stellt herrlich diamantglänzende, dunkel rubinrothe Nadeln mit intensiv stahlblauem, metallischem Reflex dar, welche bei 180° schmelzen und in Alkohol selbst bei Siedetemperatur sehr schwer (mit bordeauxrother Farbe) löslich sind. Auch in Aether sind sie schwerlöslich, die Lösungsfarbe ist daher auch in der Hitze nur gelbbraun; leicht aufgenommen werden sie von kochendem Toluol (geeignet zum Umkrystallisiren) und vor allem von Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violettrother Farbe.

*o*α-*p*-Tolyl-*h*κ-phenylformazylmethylketon,



analog dem vorigen mit Hülfe von *p*-Diazotoluol dargestellt, bildet intensiv atlasglänzende, dunkel granatrothe Blättchen von metallischem Reflex, welche bei 126° schmelzen, ziemlich leicht in Aether, sehr

leicht in Chloroform und leicht in Benzol löslich sind. Zum Umkrystallisiren eignet sich besonders Alkohol, welcher bei Siedetemperatur sehr reichliche, in der Kälte aber erheblich geringere Mengen aufnimmt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe.



aus acetessigsurem Kali,  $\alpha$ -Diazonaphtalin und Natriumacetat gewonnen, krystallisirt in schwarzgrünen, intensiv cantharidenglänzenden, bei schneller Ausscheidung haarfeinen und verfilzten Nadeln, welche bei 174.5—175° schmelzen und den Solventien eine carmoisinrothe Farbe ertheilen. Die kalte alkoholische Lösung ist in Folge der geringen Löslichkeit verhältnissmässig hell; selbst kochender Alkohol löst nur spärlich; ebenso Aether. Ziemlich leicht wird der Farbstoff dagegen von kochendem Benzol und sehr leicht von Chloroform — von diesem bereits in der Kälte — aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blautichig grüner Farbe.

Aus Formazylphenylketon werden ähnliche Derivate erhalten wie aus Formazylmethylketon. Näheres darüber wird später in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Witter mitgetheilt werden.

Hrn. de Gruyter, welcher uns bei einzelnen der beschriebenen Versuche auf's Beste unterstützt hat, sagen wir unsern verbindlichsten Dank.

**529. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf  $\beta$ -Ketonsäuren.**

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(VII. Mittheilung über gemischte Azokörper.)

(Eingegangen am 1. December.)

Die beim Studium gemischter Azoverbindungen gesammelten Ergebnisse sind kürzlich<sup>1)</sup> von H. v. Pechmann und von mir gleichzeitig in Form einiger allgemeiner Sätze zusammengefasst worden. Wenn unsere beiderseitigen Resultate auch im Grossen und Ganzen iden-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 3175 u. 3201.