519. Eug. Bamberger und P. de Gruyter: Weiteres über Formazylmethylketon.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(IX. Mittheilung über gemischte Azokörper.)

(Eingegangen am 20. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.

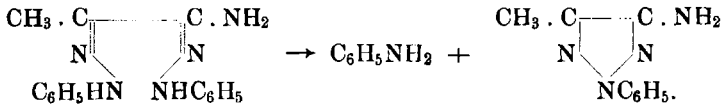
Gelegentlich der Charakterisirung des Formazylmethylketons [1]) war mitgetheilt worden, dass dasselbe unter der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium in Anilin und eine gelbgefärbte Base von der Formel $C_9H_{11}N_3O$ (Schmp. 183°) zerlegt werde. Ueber die Natur dieses Reductionsproducts konnten damals nur Vermuthungen ausgesprochen werden; »die Versuche reichten nicht aus, um ein sicheres Urtheil über den Vorgang zu gewinnen«.

Dies ist nun — nachdem das Studium des Formazylmethylketons inzwischen fortgesetzt wurde — möglich geworden: der Reductionsprocess ist als normale »Azospaltung« erkannt:

$$CH_3 . CO . \underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\vdots}}{C} . N : NC_6H_5 + 4H = CH_3 . CO . \underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\vdots}}{C} . NH_2 + H_2N . C_6H_5$$

und das neben Anilin entstehende Product derselben als »Acetylamidrazon« [2]) anzusprechen.

Unter den üblichen Reactionsbedingungen erzeugt es mit Phenylhydrazin allerdings kein Hydrazon, wohl aber — und dann in fast quantitativer Ausbeute — wenn es mit einem grossen Ueberschuss desselben auf 105—110° erhitzt wird. Das Product $CH_3 . \underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\vdots}}{C} — \underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\vdots}}{C} . NH_2$ ist (abgesehen von der Eisenchlorid- und Bichromatreaction) auch dadurch als Osazon charakterisirt, dass es unter Verlust der Elemente des Anilins in ein Osotriazolderivat übergeführt werden kann:



[1]) Bamberger und Lorenzen, diese Berichte 25, 3541.

[2]) Bezüglich des Namens siehe diese Berichte 26, 3287. Nach dem Erscheinen unserer Publication theilte mir Hr. Andreocci mit, dass er sich für die von uns vorgeschlagene Dicyanphenylhydrazinformel bereits im Jahre 1891 ausgesprochen habe. Das war mir natürlich nicht bekannt, da die Andreocci'sche Publication als Bericht des Istituto Chimico di Roma »Sul Pirrodiazolo e suoi Derivati« erschienen ist. Es ist ja nur erfreulich, wenn Zwei auf ganz verschiedenen Wegen zum gleichen Resultat gelangen. Ueberdies glaube ich durch die früher mitgetheilten Synthesen auch einen directen Beweis für die Zweckmässigkeit der Cyanamidrazonformeln gegeben zu haben.

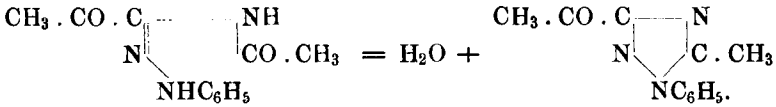
Eigenthümlich ist die Wirkung heisser verdünnter Schwefelsäure auf Acetylamidrazon, welche als Hauptproduct das Phenylhydrazon erzeugt — identisch mit dem eben erwähnten.

Der Vorgang dürfte etwa in folgender Weise verlaufen:

$$2.\ \left[\begin{array}{l} CH_3 . CO - \underset{\cdot\cdot}{C} . NH_2 \\ \qquad\qquad\quad N_2HC_6H_5 \end{array}\right] = \begin{array}{l} CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} \text{———} \underset{\cdot\cdot}{C} . NH_2 \\ \qquad N_2HC_6H_5 \quad N_2HC_6H_5 \end{array} + CH_3 . CO . CO . NH_2.$$

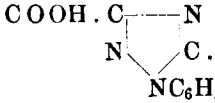
Das neben dem Osazon erzeugte Brenztraubensäureamid wird vermuthlich durch die kochende Mineralsäure weiter zerlegt: thatsächlich konnten wir das Auftreten von Ammoniak, Essigsäure und auch Ameisensäure constatiren. Die Bildung von Brenztraubensäure (auf die wir nur in einem Fall aus dem Geruch schliessen konnten) war nicht zu constatiren.

Bezeichnend für die Amidrazongruppe im Acetylamidrazon ist vor allem die Wirkungsart des Essigsäureanhydrids: dasselbe erzeugt unter gewissen Bedingungen wohl ein normales Acetylproduct, allein dasselbe geht so ausserordentlich leicht unter Verlust der Elemente des Wassers in ein Triazolderivat über, dass wir anfangs immer nur dieses erhielten:



Das resultirende Phenylacetylmethyltriazol zeigt seine Ketonnatur unverkennbar: es erzeugt mit grösster Leichtigkeit eine Bisulfitverbindung, ein Oxim und ein Phenylhydrazon.

Die Zugehörigkeit zur Triazolgruppe aber geht daraus hervor, dass es als Oxydationsproduct die (auf anderem Wege schon von Bladin erhaltene) Monocarbonsäure des Phenylmethyltriazols liefert:



Ueber die Beziehungen dieser Säure zu anderen Triazolabkömmlingen und zu den Cyanphenylhydrazinen ist schon kürzlich [1]) berichtet worden.

Harnstoff des Acetylamidrazons, $\begin{array}{l} CH_3 . CO . \underset{\cdot\cdot}{C} \text{———} NH . CO . NH_2, \\ \qquad\qquad\quad N_2HC_6H_5 \end{array}$

mittels cyansaurem Kali hergestellt, bildet farblose glänzende Prismen oder perlmutterglänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 183°, welche — in heissem Benzol, kaltem Wasser und Aether fast unlöslich — von warmem Alkohol leicht aufgenommen werden.

---

[1]) Diese Berichte 26, 2385.

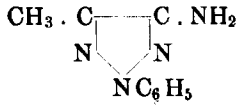
Phenylhydrazon des Acetylamidrazons,

$CH_3 . \underset{N_2HC_6H_5}{\overset{\cdot\cdot}{C}} — \underset{N_2HC_6H_5}{\overset{\cdot\cdot}{C}} — NH_2$ entsteht aus Acetylamidrazon sowohl bei der Behandlung mit Phenylhydrazin wie mit kochender verdünnter Schwefelsäure. Auch bei der Wechselwirkung zwischen Formazylmethylketon und Phenylhydrazin [1]) tritt es neben dem Acetylamidrazon in geringer Menge auf.

Es bildet ein reinweisses Krystallpulver oder auch kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 224°, welche sich an der Luft allmählich mit einer rothvioletten Oxydationsschicht überziehen. In Aether, Chloroform und Aceton löst es sich leicht, in Ligroïn — selbst kochendem — wenig; zum Umkrystallisiren eignet sich Alkohol oder noch besser Benzol. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit intensiv blauvioletter Farbe auf; Alkalien — der Base oder ihrer alkoholischen Lösung hinzugefügt — färben roth.

Mit Mineralsäuren bildet das farblose Osazon prächtig krystallisirende, stark gelb gefärbte, in heissem Wasser leicht, in kaltem aber schwer lösliche Salze. Das Chlorhydrat wird aus seiner kalten wässrigen Lösung schon auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salzsäure als krystallinischer Niederschlag abgeschieden.

Zum Umkrystallisiren der Salze empfiehlt sich kochender Alkohol. Das Sulfat schmilzt bei 211°, das Hydrochlorat bei 114—115°, indem es Salzsäure verliert; nach dem Abkühlen abermals erhitzt, zeigt es nun annähernd den Schmelzpunkt der freien Base 224°.

Phenylamidomethylosotriazol, 

, aus dem Osazon beim Erhitzen mit Eisessig auf 180° oder durch Erwärmen desselben über seinen Schmelzpunkt neben Anilin erhalten, bildet farblose, haarfeine Nadeln, welche sich bei circa 73° verflüssigen [2]). In den üblichen Solventien leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Mit Wasserdampf flüchtig.

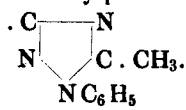
Acetylirtes Acetylamidrazon, $CH_3 . CO . \underset{N_2HC_6H_5}{\overset{\cdot\cdot}{C}} . NH(C_2H_3O)$, stellt weissgelbe, sternförmig gruppirte, atlasglänzende Nadeln vom Schmp. 143° dar, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und nahezu auch in Ligroïn, sehr leicht in Chloroform und ziemlich leicht in Aether löslich. Heisses Benzol nimmt die Substanz zwar unschwer auf, setzt sie aber beim Abkühlen nur unvollkommen wieder ab.

---

[1]) Diese Berichte 25, 3543.

[2]) Diesen Schmelzpunkt geben wir mit Vorbehalt, da es uns an Material fehlte, um die Constanz festzustellen.

Eindampfen mit verdünnter Essigsäure genügt, um das Acetylproduct zu verwandeln in: *Phenylacetylmethyltriazol,*



Dieses — stark basische, prächtig glasglänzende, weisse Nadelbüschel vom Schmp. 88—89° — ist schon von Bamberger und Lorenzen erwähnt werden. Wir fügen die Beschreibung der folgenden, für seine Ketonnatur charakteristischen Derivate hinzu:

Natriumbisulfitverbindung, weisse krystallinische Ausscheidung — in Bisulfitlösung schwer, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich.

Oxim, weisse, federartig gruppirte Nadeln, aus absolutem Alkohol grosse (anscheinend rhombische) Tafeln. Schmp. 211—212°. Leicht löslich in verdünnten Säuren und auf Ammoniakzusatz wieder ausfallend.

Phenylhydrazon krystallisirt mit einem Molekül Essigsäure in diamantglänzenden, sternförmig gruppirten, bei 128° schmelzenden Nadeln, welche an der Luft allmählich, schneller bei 60—70° unter Verlust der Essigsäure ölig werden. Aus Alkohol oder noch zweckmässiger Benzol gut umkrystallisirbar; weniger aus Ligroïn, obwohl dieses in der Hitze sehr viel mehr aufnimmt als in der Kälte.

---

520. Eug. Bamberger und H. Witter: Ueber Formazylphenylketon.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingeg. am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[X. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

Um die Gesetze[1]) kennen zu lernen, welchen die Reaction zwischen Diazobenzol und Carbonylverbindungen der Fettreihe unterliegt, haben wir unter Anderem auch das Benzoylaceton[2]) und die Benzoylessigsäure in den Kreis unserer Versuche gezogen. Das erstgenannte Keton ist schon von Beyer und Claisen auf sein Ver-

---

[1]) Dieselben sind schon bei früherer Gelegenheit zusammengefasst worden, s. diese Berichte 25, 3207.

[2]) Hrn. Prof. Claisen bin ich für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die Einbeziehung dieses Ketons in meine Versuchsreihe gestattete, sehr zu Dank verpflichtet; um so mehr, als er die Einwirkung von Diazobenzol auf Diketone schon vor längerer Zeit zu studiren begonnen hat und ihn seine Versuche zuerst zur richtigen (asymmetrischen) Formulirung des Formazylmethylketons geführt haben. (Diese Berichte 25, 3206.)