

sich ableitet, konnten wir aus Mangel an Material nicht entscheiden. Schliesslich sagen wir den HHrn. DDrn. G. Heller, L. Ach und G. Lemme für die Hülfe, welche sie bei obigen Versuchen leisteten, herzlichen Dank.

**28. Eug. Bamberger und Jens Müller: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetaldehyd, Brenztraubensäure und das Phenylhydrazon der letzteren.**

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

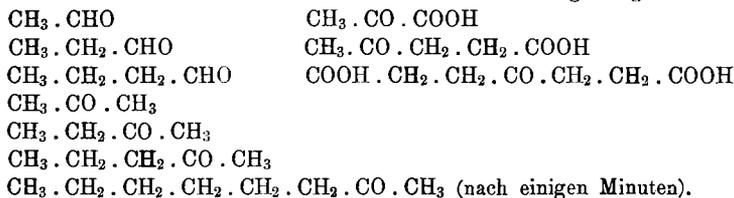
(XI. Mittheilung über gemischte Azokörper.)

(Eingegangen am 6. Januar.)

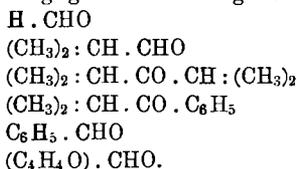
An dem Beispiel des Acetons ist zuerst gezeigt worden, dass die Fähigkeit aliphatischer Ketoverbindungen, sich mit Diazobenzol unter Farbstoffbildung zu vereinigen, durchaus nicht immer — wie man wohl annahm — auf der Anwesenheit einer »sauren« Methylengruppe beruht, sondern eine Eigenschaft sehr vieler wasserlöslicher Aldehyde und Ketone der Fettreihe ist<sup>1)</sup>. Aceton, Acetaldehyd, Methyläthyl-

<sup>1)</sup> Ich glaubte anfangs, dass nur diejenigen Aldehyde und Ketone mit alkalischem Diazobenzol »kuppeln«, welche die Atomgruppe (CH<sub>2</sub>.CO) enthalten, und hoffte, damit ein bequemes Reagens für diese Gruppe gefunden zu haben. Man kann sich nämlich leicht überzeugen, dass:

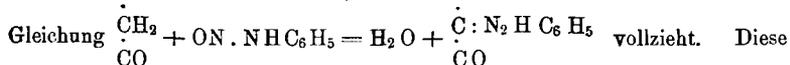
mit alkalischem Diazobenzol unter Färbung reagiren



dagegen nicht reagiren



Darnach scheint es also, als ob die mit dem Carbonyl verbundene Methylengruppe die Reaction bedingt und letztere sich zunächst im Sinne der

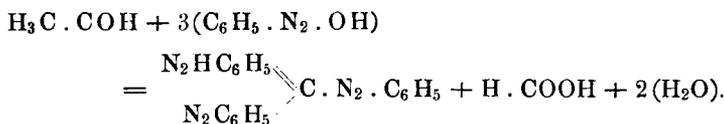


keton, Benztraubensäure, Lävulinsäure u. s. w. »kuppeln« mit Diazoverbindungen nicht minder leicht wie etwa Acetessigäther oder Malonsäureäther.

Durch eine Reihe von Specialuntersuchungen ist der Verlauf dieser Combinationsprocesse so weit klargelegt worden, dass es möglich war, ihn in zusammenfassender Weise zu charakterisiren. Das experimentelle Material ist zum Theil bereits mitgetheilt worden; das noch nicht publicirte bringen wie (wieder nur in Form eines kurzen Resumés) im Folgenden zur Kenntniss.

*Diazobenzol und Acetaldehyd*<sup>1)</sup>

reagiren in alkalischer Lösung bei 0° momentan unter Bildung eines in dunkelrubinrothen, diamantglänzenden Nadeln krystallisirenden Farbstoffs, welcher nicht ohne erheblichen Substanzverlust von gleichzeitig entstehendem Harz getrennt werden kann. Sein Schmelzpunkt von 162°, die grünblaue Farbe, mit welcher er von concentrirter Schwefelsäure gelöst wird, seine der Formel C<sub>19</sub>N<sub>6</sub>H<sub>16</sub> entsprechende Zusammensetzung u. s. w. beweisen, dass er mit dem schon mehrfach auf anderem Wege erhaltenen Phenylazoformazyl identisch ist. Die Entstehungsweise ist leicht zu deuten:



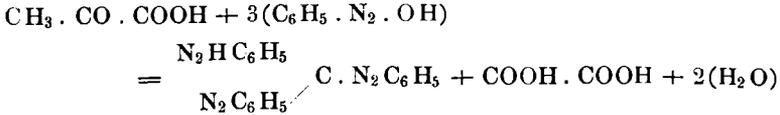
Dass Ameisensäure abgespalten wird — wie die Gleichung zeigt — konnte thatsächlich constatirt werden. Die Bildung des Phenylazoformazyls aus Acetaldehyd und Diazobenzol dürfte die geeignetste

primär gebildeten Hydrazone verwandeln sich dann unter Umständen, indem sie der Einwirkung weiterer Diazobenzolmengen unterliegen, in Formazylkörper (vergl. diese Berichte 25, 3207).

Gleichwohl kommt dem alkalischen Diazobenzol der anfangs vermuthete, diagnostische Werth nicht zu. Denn — wie schon bei früherer Gelegenheit hervorgehoben wurde — reagirt dasselbe auch mit Substanzen ganz anderer Kategorien (z. B. Milchsäure, Dihydronaphtalin, Allylalkohol . . .). Ueberdies wäre der Umfang der für die Reaction verwendbaren Ketoverbindungen schon deshalb ein geringer, weil dieselben einigermaassen in Wasser resp. Alkalilauge löslich sein müssen. Methyl- oder Aethylalkohol sind als Lösungsmittel ausgeschlossen, weil sie alkalisches Diazobenzol schon an und für sich bald roth färben.

<sup>1)</sup> Gemeinsam mit Hrn. Kuhlmann ausgeführt, siehe dessen Dissertation: »Zur Kenntniss der Formazylverbindungen«, Zürich 1893.

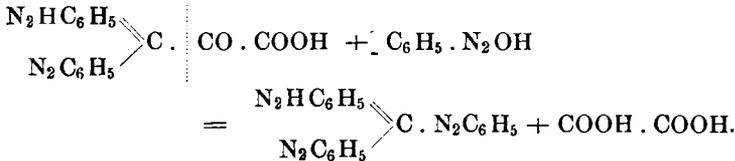




Die Trennung der beiden Körper, der Formazyglyoxalsäure und des Phenylazoformazyls, bietet ebenso wenig Schwierigkeiten wie der Nachweis der Oxalsäure. Die gleichen Resultate beobachtet man, wenn Diazobenzol auf den Ester der Brenztraubensäure einwirkt; die verseifende Wirkung des Alkalis kann also nicht verhindert werden.

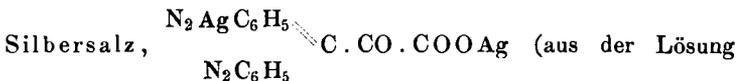
Die Constitution der Formazyglyoxalsäure ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit schon aus der Art ihrer Entstehung, für deren Deutung das gleichzeitige Auftreten von Oxalsäure besonders wichtig ist; letztere wurde aus diesem Grunde nicht nur qualitativ nachgewiesen, sondern auch in Form ihres Calciumsalzes zur Analyse gebracht.

Entscheidend aber ist die weitere Einwirkung von Diazobenzol, welches Formazyglyoxalsäure in Phenylazoformazyll und Oxalsäure zerlegt:



Formazyglyoxalsäure krystallisirt in ponceaurothen, diamantglänzenden Nadeln vom Schmp. 166°, welche sich in Alkohol, besonders heissem, Chloroform, Aether und Benzol leicht mit tiefrother Farbe, in Wasser und Ligroin wenig (hellgelb) auflösen. Auch kochender Eisessig nimmt sie unschwer auf, um sie beim Erkalten in stark glänzenden, hellrubinrothen Blättchen von goldig grünem Metallreflex wieder abzuschneiden; zum Umkrystallisiren ist aber siedender Alkohol empfehlenswerther, da warmer Eisessig schnell zersetzend wirkt (s. unten).

Alkalien nehmen die Säure spielend mit orangerother Farbe auf; concentrirte Mineralsäuren lösen sie zu tiefviolett gefärbten Salzen, die durch Wasser sofort zerlegt werden.



des Dinatriumsalzes mit Silbernitrat), schwarzer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen grünlichen, metallischen Reflex zeigt und beim Erhitzen verpufft.

Kupfersalz,  $\left[ \begin{array}{c} \text{N}_2 \text{Cu C}_6 \text{H}_5 \\ \text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array} \right] \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{COO} \Big]_2 \text{Cu}$ , (dargestellt analog dem Silbersalz) vom Aussehen des letzteren; ebenfalls in der Hitze explosiv; entflammt schon bei der Berührung mit rauchender Salpetersäure.

Setzt man zur alkoholischen Lösung der Säure Silbernitrat resp. Kupferacetat hinzu, so fällt ein dunkel braunrothes resp. grünschwarzes Salz aus.

Methylester,  $\begin{array}{c} \text{N}_2 \text{H C}_6 \text{H}_5 \\ \text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array} \Big] \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{COO CH}_3$ , aus dem Monosilbersalz und Jodmethyl bei Zimmertemperatur dargestellt, bildet feurig-rothe, ungemein stark glänzende Nadeln vom Schmp. 124 bis 125°, deren Löslichkeitsverhältnisse denen der Säure ähnlich sind. Nur Benzol nimmt den Aether leichter, kalter Alkohol dagegen etwas schwieriger auf.

Silbersalz des Methylesters,  $\begin{array}{c} \text{N}_2 \text{Ag C}_6 \text{H}_5 \\ \text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array} \Big] \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{COO CH}_3$ .

Rothbrauner, flockiger Niederschlag, in Aether nicht unlöslich. Weniger explosiv wie Formazyglyoxalsaures Silber.

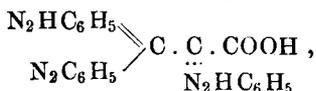
Aethylester,  $\begin{array}{c} \text{N}_2 \text{H C}_6 \text{H}_5 \\ \text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array} \Big] \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{COO C}_2 \text{H}_5$ , rubinrothe, diamantglänzende Blättchen oder (aus langsam verdunstendem Benzol), rubinrothe, messbare Würfel, Schmp. 105—106°. In Alkohol, Benzol etc. leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol gut umzukrystallisiren.

Acetylirung der Formazyglyoxalsäure hat uns trotz zahlreicher Versuche nicht gelingen wollen, wie denn überhaupt die Einführung von Säureradicalen in Formazylkörper eine im Allgemeinen schwer, zuweilen garnicht ausführbare Operation ist. Als wir die Säure unter bestimmten Bedingungen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink zusammenbrachten, verwandelte sie sich in eine andere, auf Grund mehrerer Analysen als isomer anzusprechende Verbindung, welche in wolligen, goldgelben glänzenden Nadeln krystallisirt und, je nachdem man langsam oder schnell erhitzt, innerhalb der Grenzen 158° bis 163° schmilzt. Benzol und Chloroform lösen sie in der Kälte ziemlich, in der Wärme leicht; Alkohol löst besser, Aceton spielend, Ligroin sehr schwer. Die Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung ist nicht wie bei der Formazyglyoxalsäure rothviolett, sondern grün, wird aber beim Stehen bald violett; Wasser scheidet die Säure zum grössten Theil wieder ab.

Alkalien nehmen sie mit orangegelber Farbe auf; auf Säurezusatz schlägt die Farbe der verdünnten Lösung in hellgelb um, Abscheidung erfolgt erst nach einigem Stehen.

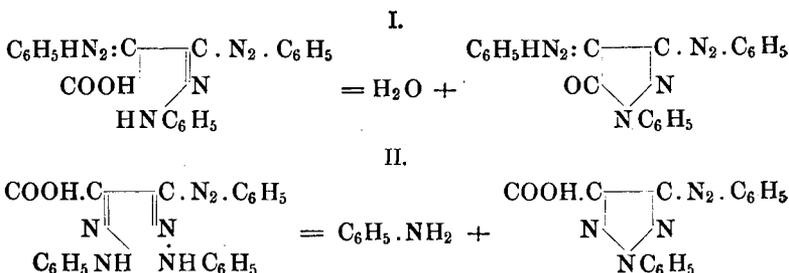
Unsere Versuche waren (wegen Substanzmangel) zu wenig zahlreich, um eine Deutung der Natur dieser Säure wagen zu können; wohl möglich, dass sie eine stereomere Form der Formazyglyoxalsäure darstellt.<sup>1)</sup>

Hydrazon der Formazyglyoxalsäure,



dunkelbraunes Pulver von unscharfem Schmelzpunkt. In Alkohol und Chloroform bereits in der Kälte sehr leicht, spielend in Aceton, nicht ganz so leicht in Benzol und fast garnicht in Ligroin löslich.

Kocht man die schwarzbraune, eisessigsaurer Lösung des Hydrazons, so schlägt die Farbe sehr bald in Ponceau um und die Lösung enthält nun zwei neue, prächtig krystallisirende und durch kaltes verdünntes Ammoniak leicht trennbare Substanzen, deren Entstehung in folgenden Gleichungen einen einfachen Ausdruck findet:



Der Ringschluss vollzieht sich also gleichzeitig in zweierlei Sinn; einmal unter Elimination von Wasser und Bildung des Pyrazolystems, zugleich aber auch unter Abspaltung von (leicht nachweisbarem) Anilin und Erzeugung eines Osotriazolderivats.

Das erste Product — die Phenylazoverbindung eines Phenylketopyrazolon-Phenylhydrazons — bildet diamantglänzende, ponceaurothe Nadeln vom Schmp. 216—217°, die sich in siedendem Eisessig und besonders Chloroform sehr leicht, erheblich weniger in Aether, Benzol und Alkohol mit rother Farbe, in Ligroin äusserst schwer (gelb) lösen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit braunvioletter Farbe auf und scheidet sie auf Wasserzusatz in rothgelben Flocken wieder ab. Man krystallisirt aus siedendem Alkohol, Benzol oder noch besser aus Eisessig um.

<sup>1)</sup> Die Säure scheint durch kalte concentrirte Schwefelsäure (beim mehrstündigen Stehen) in Formazyglyoxalsäure zurückverwandelt zu werden; wegen Substanzmangel konnten diese Verhältnisse jedoch bisher nicht gründlich genug untersucht werden.



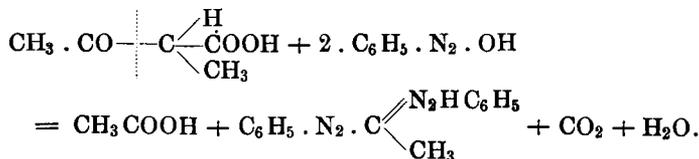
Man erhält auf diesem Wege das (noch nicht beschriebene) Methylformazyl schnell und mühelos (87 pCt. der Theorie). Es krystallisirt in prächtig glänzenden, langen, hell-orange gefärbten Nadeln mit bläulichem Schimmer vom Schmp. 120—121°. In warmem Alkohol sehr leicht, in kaltem erheblich weniger, in Benzol, Chloroform und Aceton auch in der Kälte spielend löslich. Ligroin nimmt es auch kochend nicht reichlich auf. Concentrirte Schwefelsäure löst mit sehr schöner, grünstichig blauer Farbe, welche auf Zusatz von wenig Wasser in Roth umschlägt. Es hat schwach basische und zugleich schwach saure Eigenschaften.

Wie sein niederes Homologes, der Formazylwasserstoff<sup>1)</sup>, erzeugt es in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat eine (braune) Fällung; dieselbe ist aber so schnell (unter Spiegelbildung) veränderlich, dass sie kaum in reinem Zustand isolirt werden kann. In verdünnter Lösung entsteht ein Niederschlag erst auf Zusatz von Ammoniak; aber auch dieser — jedenfalls das Silbersalz des Methylformazyls — zersetzt sich im Verlauf weniger Augenblicke unter Abscheidung von metallischem Silber.

Diese leichte Oxydirbarkeit des Methylformazyls, durch welche es sich wesentlich vom Formazylwasserstoff unterscheidet, verräth sich auch in der Unbeständigkeit der alkoholischen Lösung; wenn man dieselbe längere Zeit an der Luft stehen lässt, so verwandelt sich die tiefrothe Farbe allmählich in helles Braunroth, bereits ausgeschiedene Methylformazylkrystalle gehen von selbst wieder in Lösung und bei näherem Eindunsten hinterbleibt ein braunrothes Harz, welches intensiv nach Acetamid riecht. An den Wänden krystallisiren die für letztere Substanz charakteristischen eisblumenartigen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Selbst ganz trockenes, chemisch reines Methylformazyl zersetzt sich von selbst; ein tadelloses Präparat war nach mehrmonatlichem Aufbewahren im Präparatenglas dunkler und theilweise harzig und halbweich geworden.

Sehr wahrscheinlich entsteht Methylformazyl auch bei der Einwirkung alkalischen Diazobenzols auf Methylacetessigsäure:



Nur ist es derartig mit gleichzeitig entstehendem Harz verunreinigt, dass wir es nicht bis zu völliger Constanz des Schmelzpunktes

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3204.

umkrystallisiren konnten. Abgesehen davon, zeigte das schliesslich in wohlkrystallisirtem Zustand erhaltene Reactionsproduct die Eigenschaften des Methylformazyls.

Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse beim Hydrazon des Diacetyls,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$ . Wir zweifeln nicht, dass auch hier unter der Einwirkung alkalischen Diazobenzols Methylformazyl gebildet wird; indess ist es nicht gelungen, dasselbe harzfrei zu isoliren<sup>1)</sup>.

## 29. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan.

(Eingegangen am 6. Januar.)

[XII. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

Als erste Repräsentanten »gemischter Azoverbindungen« lehrte bekanntlich V. Meyer<sup>2)</sup> die Producte der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitroparaffine kennen. Die Bildungsgleichung dieser »Nitroalkylazophenyle«:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Na} \cdot (\text{NO}_2) = \text{NaCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n} \cdot (\text{NO}_2)$   
dürfte — obwohl der Beweis gerade für diese Körperklasse noch aussteht — vom Standpunkt unserer jetzigen Erfahrungen aus wohl durch die folgende zu ersetzen sein:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Na}(\text{NO}_2) = \text{NaCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H} : \text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{NO}_2)$   
d. h. die Reactionsproducte sind vermuthlich keine Azokörper, sondern Hydrazone.

Bei der Lectüre der einschlägigen Arbeiten fiel mir auf, dass das als niederstes Glied dieser Reihe beschriebene »Azonitromethylphenyl«, dessen Bildung aus Nitromethan und Diazobenzol sein Entdecker Friese<sup>3)</sup> durch die folgende Gleichung illustriert:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{Na} \cdot \text{NO}_2 = \text{NaNO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$   
in seinen Eigenschaften von sämmtlichen Homologen in auffälliger Weise abweicht und — im Gegensatz zu letzteren — eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den Formazylverbindungen besitzt; ich unternahm daher — einen Irrthum Friese's für möglich haltend — eine Revision seiner Arbeit.

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei auf einen Druckfehler (diese Berichte 26, 2785) hingewiesen; auf Zeile 7 von unten ist vor »flüchtig« das Wort »nichts« einzuschieben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 8, 751.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 8, 1078.