

sauren Wasserstoffatome durch Säureradiale (z. B. mittels Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Pikrylchlorid), Säurerester oder Ketonreste (mit Hilfe von Aethylmonochloracetat, Monochloraceton, Benzolsulfochlorid u. a.), — in der Weise, wie es bei dem Acetessig- und Malonsäureester oder dem Desoxybenzoïn (Desylsäure) leicht gelingt — nicht erzielen, sodass man auf diesem Wege weder zu einem Sulfonketon,  $C_6(SO_2)_3H_{11} K + Cl CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , noch zu einem Tetrasulfon,  $C_6(SO_2)_3H_{11} Ag + Cl SO_2 \cdot C_6H_5$ , gelangen kann.

Freiburg i. Br. Univers.-Laborator. (Prof. E. Baumann).

### 322. H. v. Pechmann: Studien über gemischte Formazylverbindungen.

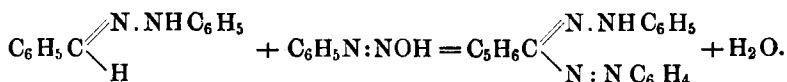
[Aus dem chemisch. Laborat. der Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Annahme, dass in den Formazylverbindungen die sogenannte Formazylgruppe  $C \begin{array}{l} \diagup N \cdot N C_6 H_5 \\ \diagdown N : N C_6 H_5 \end{array}$  enthalten sei, steht mit den bisher

bekanntten Bildungsweisen und Reactionen jener Körper in vollkommenem Einklang. Bedenken gegen die Richtigkeit dieser Anschauung musste jedoch folgende Beobachtung hervorrufen.

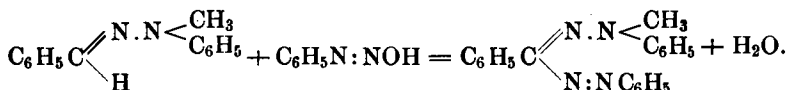
Die wichtigste Bildungsreaction der Formazylverbindungen<sup>1)</sup>, nach welcher fast alle zu dieser Gruppe gehörigen Glieder dargestellt worden sind, beruht auf der Einführung der Benzolgruppe in Phenylhydrazone mittels Diazobenzol, z. B. nach der Gleichung:



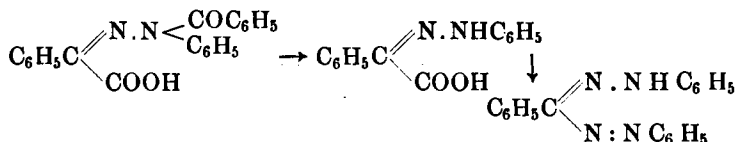
Da nach dieser Formulirung der Imidwasserstoff des Hydrazons an der Reaction gänzlich unbetheiligt erscheint, sollte man erwarten, dass Hydrazone, in welchen Alkyle oder Acyle an Stelle jenes

<sup>1)</sup> Vergl. v. Pechmann, diese Berichte 27, 320. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, ein begangenes Versehen wieder gut zu machen. Es war mir leider, wie es scheint auch anderen Fachgenossen, bis vor Kurzem entgangen, dass A. Pinner schon vor längerer Zeit die erste Formazylverbindung, nämlich Formazylbenzol, aus salzsaurem Benzimidäther und Phenylhydrazin dargestellt und als Benzenyldiphenylazidin beschrieben hat, diese Berichte 17, 182. Ich bitte, mein Versehen gefälligst entschuldigen zu wollen.

Wasserstoffatomes stehen, sich gegen Diazobenzol analog verhalten und entsprechende, in Imid substituirte Formazylderivate liefern, z. B.:



Dies ist jedoch nicht der Fall. Hydrazone von dem eben angeführten Typus, d. h. Hydrazone, welche sich von secundären Hydrazinbasen ableiten — der Versuch wurde mit einer grösseren Anzahl dieser Körper ausgeführt — reagiren unter den angewandten Bedingungen nicht mit Diazobenzol und die benutzten Hydrazone können vielmehr unverändert wieder zurückgewonnen werden. Acyilirte Hydrazone zeigen insofern ein abweichendes Verhalten, als sie in Gegenwart von viel überschüssigem Alkali unter Abspaltung des Acyls zuerst verseift und dann in ein gewöhnliches Formazylderivat verwandelt werden, z. B.:



Aus alledem geht hervor, dass nur die Hydrazone primärer Hydrazine die Fähigkeit zur Formazylobildung besitzen und der Imidwasserstoff derselben in irgend welcher Weise an der Reaction theiligt ist oder dieselbe beeinflusst oder ermöglicht.

Unter Betonung dieses Umstandes sind die bei der Entstehung von Formazyloverbindungen aus Hydrazonen und Diazobenzol herrschenden Gesetzmässigkeiten jetzt folgendermaassen zu formuliren<sup>1)</sup>:

Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone, welche einen primären Hydrazinrest enthalten und durch die allgemeine Formel  $\text{RNH.N:C} \begin{array}{l} \text{x} \\ \text{y} \end{array}$  veranschaulicht werden, können x und y durch den Benzolazorest ersetzt werden, wenn sich an Stelle von x und y Wasserstoff oder bewegliche Radicale befinden<sup>2)</sup>.

Zur Aufklärung des scheinbar anomalen Verhaltens der keine freie Imidgruppe enthaltenden Hydrazone gegen Diazobenzol wurde

<sup>1)</sup> Vergl. v. Pechmann, diese Berichte 25, 3182.

<sup>2)</sup> Zu den »beweglichen Radicalen« gehören zweifellos COOH und COCH<sub>3</sub>, für COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ist dies von Bamberger, diese Berichte 25, 3548, bestritten worden. Unter den bei der Ausführung der Reaction herrschenden Bedingungen werden bei längerer Versuchsdauer thatsächlich auch die letzteren abgespalten, wobei allerdings die verseifende Wirkung des freien Alkalis die Hauptrolle spielen mag. Dass alle Radicale mit derselben Leichtigkeit abgespalten werden, ist a priori unwahrscheinlich.

eine Reihe von Versuchen angestellt, von welchen in den folgenden Zeilen diejenigen mitgeteilt werden, welche das Studium gemischter Formazylverbindungen zum Gegenstand haben. Unter »gemischten Formazylkörpern« werden solche verstanden, in welchen die Stickstoffpaare mit ungleichen Radicalen verbunden sind.

Die Resultate dieser Untersuchung können folgendermaassen zusammengefasst werden:

1. Die angestellten Versuche haben keine Veranlassung geboten, die bisherigen Formeln der Formazylkörper abzuändern.

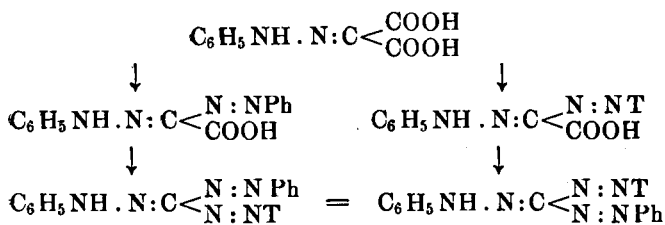
2. Die bisherigen Beobachtungen begründen keine einwandfreie Erklärung des bemerkenswerthen Verhaltens der von secundären Hydrazinen abgeleiteten Hydrazonen, auch nicht mit Zuhülfenahme stereochemischer Speculationen.

3. Als positives Resultat ergab sich unter Anderem, dass bei den gemischten Formazylverbindungen Tautomerieerscheinungen auftreten, welche an das ähnliche Verhalten der gemischten Diazoamidokörper erinnern.

Der Einzelschilderung der ausgeführten Versuche, bei welchen ich mich nach einander der ausgezeichneten Mitarbeiterschaft von Dr. K. Jenisch und Paul Runge zu erfreuen hatte, sei folgende Darlegung vorausgestellt.

#### *Ueber gemischte Formazylverbindungen.*

Wenn die bisherige Annahme über die Constitution der Formazylgruppe richtig ist, so müssen die substituirten Benzolazoformazyle, welche entstehen, wenn man in Phenylhydrazonmesoxalsäure in verschiedener Reihenfolge einen Benzolazorest (N : N Ph) und einen Toluolazorest (N : NT)<sup>1)</sup> einführt, identisch sei:



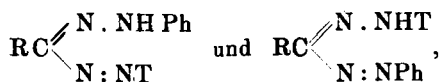
Der Versuch ergab die Gleichheit der auf beiden Wegen dargestellten Endverbindungen, an welcher zu zweifeln keine Veranlassung gegeben ist, und spricht somit für die Richtigkeit der angeführten Formeln.

Um dem Einwand zu begegnen, dass die beiden Körper trotzdem isomer seien und dass diese Isomerie ihrer Feinheit wegen nur

<sup>1)</sup> Wenn im Text von Toluolderivaten die Rede ist, sind immer die der Parareihe gemeint.

nicht mehr zum Ausdruck in den Eigenschaften komme, wurden mehrere Reihen gemischter Formazylverbindungen dargestellt, welche nach ihrer Bildungsweise isomer sein mussten und auf ihre physikalischen und chemischen Verschiedenheiten hin untersucht.

Die nach bekannten Methoden dargestellten Verbindungen entsprechen den allgemeinen Formeln:



worin  $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{T} = \text{C}_7\text{H}_7$  und  $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{COOH}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N}$  sind. Die correspondirenden Isomeriepaare sind einander zum Verwechseln ähnlich (rothe, bronceglänzende Nadeln oder Blättchen), zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und merkwürdigerweise fast identische Schmelzpunkte<sup>1)</sup>, wie folgende Uebersicht zeigt:

Formeln	Schmp.	Formeln	Schmp.
$\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NH Ph} \\ \diagdown \text{N} : \text{NT} \end{array}$	116—117°	$\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NHT} \\ \diagdown \text{N} : \text{N Ph} \end{array}$	116—117°
$\text{COOHC} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NH Ph} \\ \diagdown \text{N} : \text{NT} \end{array}$	164—165°	$\text{COOHC} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NHT} \\ \diagdown \text{N} : \text{N Ph} \end{array}$	165—166°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NH Ph} \\ \diagdown \text{N} : \text{NT} \end{array}$	155.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NHT} \\ \diagdown \text{N} : \text{N Ph} \end{array}$	155°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{NC} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NH Ph} \\ \diagdown \text{N} : \text{NT} \end{array}$	174—175°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{NC} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NHT} \\ \diagdown \text{N} : \text{N Ph} \end{array}$	173—174°

Die Ungewissheit, ob die vorstehenden Verbindungs-paare ihrer Entstehungsweise gemäss als isomer oder auf Grund ihrer grossen Aehnlichkeit als tautomer oder identisch zu betrachten sein, konnte nur durch die chemische Untersuchung beseitigt werden.

Diese erstreckte sich zunächst auf die Spaltung der auf verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen gleicher Zusammensetzung:

1. Durch conc. Mineralsäuren nach der von Bamberger und Wheelright<sup>2)</sup> entdeckten Reaction in Aminbase und Phen-triazin;

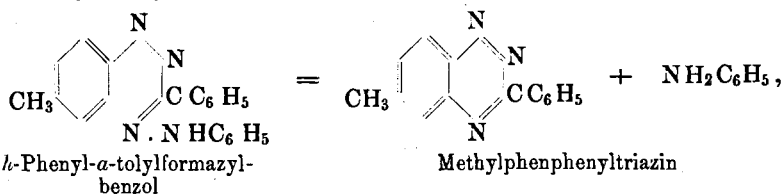
<sup>1)</sup> Je nach der Art des Erhitzens differiren die Schmelzpunkte um mehrere Grade. Es wurde daher immer so verfahren, dass das Bad zuerst rasch bis in die Nähe (bis auf 10°) des Schmelzpunktes und dann langsamer erhitzt wurde, so dass der Quecksilberfaden in dem Augenblick des Schmelzens stationär blieb.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3205.

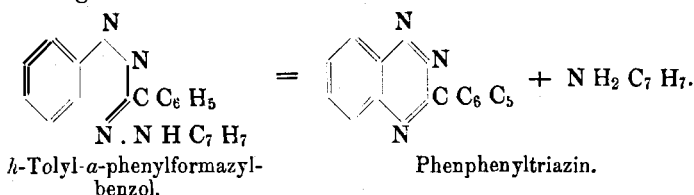
2. Durch Reduction in saurer Lösung . Hydrazin und symmetrisches Acylhydrazin.

*Spaltung durch Säuren.*

Nachdem ein vorläufiger Versuch ergeben hatte, dass die Condensation des Formazylobenzols zu Phenphenyltriazin unter Abspaltung von Anilin mit grosser Leichtigkeit erfolgt, wurde die Untersuchung an den beiden Phenyltolylformazylobenzolen vorgenommen<sup>1)</sup>. Nach der Formulirung von Bamberger und Wheelright sollte *h*-Phenyl-*a*-tolylformazyl ein methylieres Phenphenyltriazin und Anilin:



das isomere *h*-Tolyl-*a*-phenylformazyl dagegen Phenphenyltriazin und Toluidin geben:



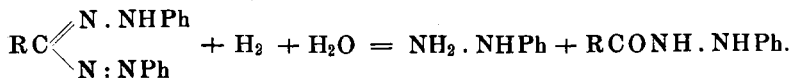
Der Versuch ergab jedoch überraschender Weise, dass beide Phenyltolylformazylobenzole dieselben Spaltungsproducte, nämlich Methylphenphenyltriazin und Anilin — das Nichtauftreten von Toluidin wurde mit besonderer Sorgfalt nachgewiesen — liefern.

*Spaltung durch Reduction.*

Mit Paul Runge habe ich festgestellt, dass Formazylkörper durch Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure zwei Wasserstoff-

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung Formazylobenzol für  $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{N} \text{ Ph} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{ C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} : \text{N} \text{ Ph} \end{array}$  ist zweckmässiger als die früher gebrauchte »Phenylformazyl«. Die Formazyldgruppe selbst wäre eigentlich richtiger als Diphenylformazyl zu bezeichnen, jedoch kann das »Diphenyl« unbeschadet der Präcision vorläufig weggelassen werden.  $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{N} \text{ H T} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} : \text{N} \text{ T} \end{array}$  ist dagegen Ditolylformazyl. Die gemischte Gruppe  $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{N} \text{ H Ph} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} : \text{N} \text{ T} \end{array}$  ist *h*-Phenyl-*a*-tolylformazyl,  $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{N} \text{ H T} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} : \text{N} \text{ Ph} \end{array}$  ist *h*-Tolyl-*a*-phenylformazyl. Vgl. auch Bamberger, diese Berichte 25, 3207.

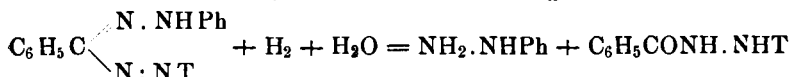
atome addiren und gleichzeitig die normale »Hydrazonspaltung« erleiden können, nach der Gleichung:



Als Spaltungsproducte entstehen ein Hydrazin und ein symmetrisches Säurehydrazid — also die Componenten, aus welchen Formazylverbindungen unter Umständen auch aufgebaut werden können<sup>1)</sup>. Formazylwasserstoff z. B. liefert Formylphenylhydrazin und Phenylhydrazin.

Anders, im Sinne der »Azospaltung« werden Formazylkörper nach Bamberger und de Gruyter<sup>2)</sup> durch Reduction mit Schwefelammon zerlegt.

Gemischte Formazylverbindungen zerfallen bei der Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure auf zweierlei Weise. *h*-Phenyl- $\alpha$ -tolylformazylbenzol, mit welchem der Versuch ausgeführt wurde, liefert nicht nur, wie nach der Gleichung:



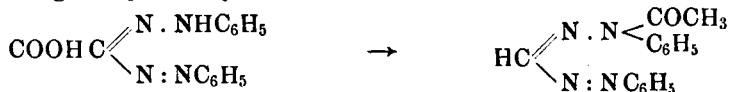
zu erwarten, Phenylhydrazin und *s*-Benzoyltolylhydrazin, sondern neben dem letzteren auch *s*-Benzoylphenylhydrazin; das Basengemisch wurde nicht näher untersucht.

Die Reaction wurde nicht verfolgt, weil aus der Natur der Spaltungsproducte in diesem Fall kein sicherer Schluss auf die Constitution der zerlegten Verbindung gezogen werden kann, was mit dem von Wallach und Bernthsen beobachteten Verhalten der Amidine (vergl. die beiden folgenden Mittheilungen) unter dem Einfluss von Spaltungsmitteln in Einklang steht.<sup>3)</sup>

Die weitere Verfolgung der Reaction wurde ferner überflüssig durch die Untersuchung der

#### *Acetylderivate der gemischten Formazylverbindungen.*

Durch Erhitzen von Formazylameisensäure mit Essigsäureanhydrid erhält man bekanntlich unter gleichzeitiger Kohlendioxydabspaltung Acetylformazylwasserstoff:

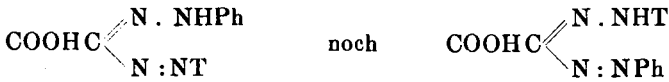


<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 25, 3179; 27, 321.

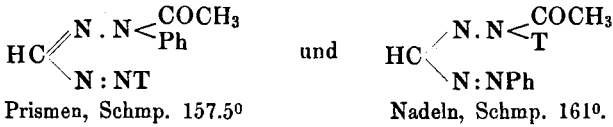
<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2783.

<sup>3)</sup> Interessant wäre es, zu untersuchen, ob gemischte Formazylverbindungen auch bei der Reduction durch Schwefelammon in zweierlei Sinn gespalten werden, was unter Berücksichtigung ihres merkwürdigen Verhaltens gegen Essigsäureanhydrid möglicherweise der Fall ist.

Derselben Behandlung unterworfen liefert weder

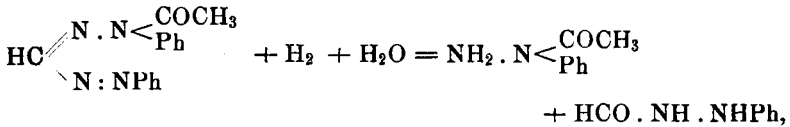


*h*-Phenyl-*a*-tolylformazylameisensäure    *h*-Tolyl-*a*-phenylformazylameisensäure  
ein homogenes Product, sondern beide geben ein Gemenge derselben zwei isomeren Acetylverbindungen:



Die Constitution dieser beiden Acetylderivate steht nun zweifellos fest.

Nachdem ein orientirender Versuch ergeben hatte, dass Acetylformazylwasserstoff durch Zinkstaub und Schwefelsäure glatt in *s*-Formylphenylhydrazin und das bisher unbekannte *as*-Acetylphenylhydrazin gespalten wird:

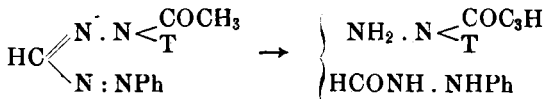


wurden die beiden isomeren homologen Acetylverbindungen in derselben Weise zerlegt.

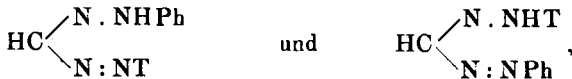
Die prismatische Acetylverbindung zerfiel dabei nur in *as*-Acetylphenylhydrazin und *s*-Formyltolylhydrazin:



während das nadelförmige Isomere lediglich *as*-Acetyltolylhydrazin und *s*-Formylphenylhydrazin lieferte:



Durch Verseifung der zwei reinen Acetylkörper erhält man zwei einander vollkommen ähnliche Phenyltolylformazylwasserstoffe:



welche durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink wieder acetyliert werden. Dabei liefern beide wiederum ein

Gemenge der prismatischen und nadelförmigen Acetylverbindung.

Das vorstehend geschilderte Verhalten der gemischten Formazylkörper kann auf verschiedene Weise erklärt werden. Am einfachsten erscheint folgende Annahme: Gemischte Formazylverbindungen, welche sich durch die Stellung der in der Formazylgruppe enthaltenen Radicale von einander unterscheiden, sind trotz der grossen Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften nicht als identisch oder tautomer sondern als isomer zu betrachten. Unter dem Einfluss von Reagenzien können sie in einander umgelagert werden, weshalb unter Umständen aus jeder Verbindung auch Derivate des damit isomeren Körpers entstehen.

Wie schon eingangs erwähnt, erinnert dies Verhalten der gemischten Formazylverbindungen an die gemischten Diazoamidokörper, welche bekanntlich die Eigenthümlichkeit zeigen, dass Verbindungen, welche nach ihren Bildungsweisen verschieden sein sollen, identisch erscheinen, und dass scheinbar homogene Körper Spaltungsproducte liefern, als ob sie ein Gemenge zweier Isomeren wären. Trotz vielseitiger Bemühungen sind diese Verhältnisse bei den Diazoamidokörpern noch nicht vollkommen aufgeklärt. Nach Abschluss einiger in Angriff genommener Versuche möchte ich auf diese Frage zurückkommen.

Die Aehnlichkeit der Formazyl- und Diazoamidokörper kommt auch in ihrer Structur zum Ausdruck. In beiden Körpergruppen ist je eine  $C_6H_5N$ - und eine  $NHC_6H_5$ -Gruppe mit drei Stickstoffvalenzen verbunden, aber mit dem Unterschied, dass diese bei den Diazoamidoverbindungen einem Stickstoffatom



bei den Formazylkörpern der Atomgruppe:  $N . CR : N$ .



angehören.

#### Experimentelles.

Die folgenden Zeilen enthalten Darstellung und Beschreibung der angeführten gemischten Formazylverbindungen und ihre Spaltung durch Säuren. Die übrigen mit Hrn. Paul Runge ausgeführten Versuche werden in der nächsten Mittheilung beschrieben.

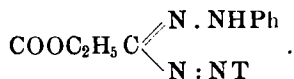
#### *Phenyl-p-tolylformazylameisensäuren.*

Diese können sowohl aus den Hydrazonen des sauren Mesoxalsters (Pechmann) als aus Acetessigester, resp. dessen  $\alpha$ -Hydrazonen (Bamberger und Wheelright) unter der Einwirkung der entsprechenden Diazoverbindung gewonnen werden. Sie wurden nach



beiden Methoden dargestellt, von Paul Runge nach der ersteren, welche die bessere ist, weil sie leichter zu einem reinen Product führt.

*h*-Phenyl-*a*-tolylformazylameisenester

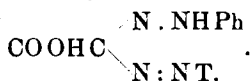


Darstellung aus Phenylhydrazonmesoxalestersäure. Diese wurde aus Acetondicarbonensäure<sup>1)</sup> dargestellt. 5 Th. Hydrazon werden in 200 Th. Wasser und 3 Th. Soda gelöst, dann mit weiteren 7.5 Th. Soda und endlich bei ca. 50° mit einer aus 2.2 Th. *p*-Toluidin bereiteten Diazolösung versetzt. Unter Kohlensäureentwicklung scheidet sich der neue Körper in hellrothen Flocken ab, welche sich allmählich in ein dunkles Harz verwandeln. Nach ca. 3 Stunden wird letzteres aus der Flüssigkeit genommen, unter Wasser ausgeknetet und aus Alkohol umkrystallisirt oder direct auf Säure verarbeitet.

Darstellung aus  $\alpha$ -Phenylhydrazonacetessigester ( $\alpha$ -Benzolazoacetessigester). In die Lösung von 46.8 g des Hydrazons in der 10fachen Menge 96 procentigen Alkohols wird eine Diazolösung aus 21.4 g *p*-Toluidin, 46 g Salzsäure spec. Gew. 1.19, 90—100 g Wasser und 14—15 g Natriumnitrit gegossen und das Gemisch unter Kühlung allmählich zu einer Auflösung von 112 g Aetzkali in der 10fachen Menge Wasser gebracht. Nach 1—2 Stunden wird die dunkelrothe Flüssigkeit zweimal ausgeäthert, das rothe Extract mehrmals mit Wasser gewaschen und tüchtig mit trockner Pottasche durchgeschüttelt. Löst man das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende schwarzrothe Oel in der gleichen Gewichtsmenge heissen Alkohols, so scheidet sich nach achttägigem Stehen unter 0° ein Theil des Esters in dunkelrothen Krystallen ab, welche nun leicht aus Alkohol umkrystallisirt werden können.

Granatrothe Prismen, Schmp. 85°. Etwas leichter löslich als der Formazylameisenester, im Uebrigen demselben vollkommen ähnlich.

*h*-Phenyl-*a*-*p*-tolylformazylameisensäure,



Am einfachsten aus dem rohen, syrupförmigen Ester durch Verseifung gewonnen. Dieser wird in 5—6 Th. heissem Alkohol gelöst, mit 4—5 Th. 12 procentiger Natronlauge 2—3 Minuten gekocht, bis sich eine Probe klar in Wasser löst und in das doppelte Volumen

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 24, 860.

Wasser gegossen. Es erwies sich als zweckmässig, nun mit Kohlensäure zu sättigen, warm von dem ausgefallenen Harz abzufiltriren und jetzt erst durch Essigsäure auszufällen. Eventuell wird die Säure noch einmal in Pottasche aufgenommen, filtrirt und wieder niedergeschlagen. Dann wird sie aus ihrer Lösung in möglichst wenig heissem Chloroform durch das 3—4 fache Volumen Alkohol ausgefällt und aus kochendem Aceton oder Alkohol umkrystallisirt.

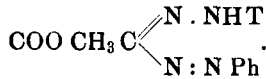
Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_4O_3$ .

Procente: N 19.9.

Gef. » » 20.3.

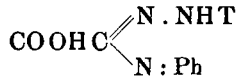
Braunrothe Blättchen, Schmp. 164—165°. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser. Der Formazylameisensäure äusserst ähnlich.

*h-p-Tolyl-a-phenylformazylameisenthylester,*



Da der entsprechende Aethylester aus Acetessigester, resp. *p-Tolylhydrazonacetessigester* ( $\rightarrow$ Toluolazoacetessigester $\leftarrow$ ) und Diazobenzol nicht krystallisirt, die durch Verseifung des Rohproductes entstehende Säure aber nicht frei von *Tolylhydrazonacetessigsäure* erhalten werden konnte, wurde der leicht zu reinigende Methyl ester dargestellt. *p-Tolylhydrazonacetessigmethyl ester* <sup>1)</sup> wurde in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Diazobenzol behandelt und im Uebrigen wie oben verfahren. Löst man schliesslich in kochendem Ligroin und trennt von den ersten harzigen Abscheidungen, so erhält man die gesuchte Verbindung in zu Drusen vereinigten langen, feinen rothen Nadeln, welche nun aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Schmp. 98°.

*h-p-Tolyl-a-phenylformazylameisensäure,*



wurde durch Verseifung des Methyl esters und später von Hrn. Paul Runge auch aus *p-Tolylhydrazonmesoxalestersäure* <sup>2)</sup> und

<sup>1)</sup> Diese auf bekannte Art aus Acetessigmethyl ester und *p-Diazotoluol* dargestellte, noch nicht beschriebene Verbindung bildet verfilzte gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 100°.

<sup>2)</sup> Dem Phenylhydrazinderivat analog dargestellt. Verfilzte, gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 139.5°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O_4$ .

Procente: N 11.2.

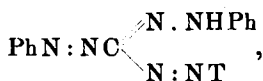
Gef. » » 11.5.

Diazobenzol und directe Verseifung des so gewonnenen rohen Aethyl-esters dargestellt. Letzterer schied sich — die Arbeitsmethode war im Uebrigen die oben geschilderte — erst auf Zusatz von Kochsalz aus der Reactionsflüssigkeit ab.

Die wie die isomere Verbindung gereinigte Säure bildet granat-rothe Blättchen, ist jener äusserst ähnlich und scheint etwas höher, bei 165—166°, zu schmelzen.

*Benzolazophenyl-p-tolylformazyle.*

Benzolazo-*h*-phenyl-*a*-*p*-tolylformazyl,



welches natürlich auch als *p*-Toluolazoformazyl bezeichnet werden kann, wurde sowohl aus Formazylameisensäure und *p*-Diazotoluol als aus *h*-Phenyl-*a*-*p*-tolylformazylameisensäure und Diazobenzol dargestellt, indem die Säuren nebst der 1—1½ fachen Menge Aetzkali in der 80—100 fachen Menge Wasser gelöst und bei 0—5° mit der äquimolecularen Menge Diazoverbindung versetzt wurden. Nach ½ stündigem Stehen wurde das schaumige Reactionsproduct abgesaugt und aus der filtrirten, stark eingeeengten Lösung in Chloroform durch das 4—5 fache Volumen heissen Alkohols ausgefällt. Das Präparat für die erste Analyse war nach dem ersten, für die zweite nach dem zweiten Verfahren gewonnen worden.

Analyse: Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>.

Procente: N 24.6.

Gef. » » 24.7, 24.4.

Dunkelrothe bronceglänzende Blättchen aus Alkohol oder Aceton. Schmp. 174—175°. Verhält sich wie Benzolazoformazyl.

Benzolazo-*h*-*p*-tolyl-*a*-phenylformazyl,  $\text{PhN}:\text{NC} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NHT} \\ \diagdown \text{N}:\text{NPh} \end{array}$

wurde aus *h*-Tolyl-*a*-phenylformazylameisensäure und Diazobenzol gewonnen.

Analyse: Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>.

Procente: N 24.6.

Gef. » » 24.5.

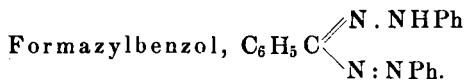
Von der vorstehenden Verbindung nicht zu unterscheiden. Schmelzpunkt 173—174°.

*Formazylbenzole.*

Sie entstehen, wie schon früher flüchtig erwähnt <sup>1)</sup>, bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Benzaldehyd- oder Phenylglyoxyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3180.

säurehydrazon und wurden nach beiden Methoden dargestellt. Zur Gewinnung im Kleinen ist vielleicht die erste, im Grossen die zweite Methode vorzuziehen.



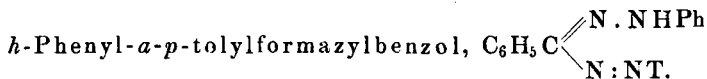
Aus Benzaldehydphenylhydrazon. Man bereitet: 1) Eine Lösung dieses Hydrazons, indem man 21.2 g Benzaldehyd in 100 g Alkohol mit 21.6 g Phenylhydrazin vermischt und das nach einiger Zeit erstarrte Reactionsproduct in 2 Litern Alkohol löst; 2) eine Diazolösung aus 18.6 g Anilin, 150 g Alkohol, 20 g rauchender Salzsäure und 14—15 g Natriumnitrit in wenig Wasser. Beide Lösungen lässt man gleichzeitig im entsprechenden Tempo zu einer Auflösung von 56 g Aetzkali in 200—250 g Alkohol fliessen, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur 20—30° beträgt. Nach 1—2stündigem Stehen hat sich der grösste Theil des Reactionsproductes als rother Bodensatz abgeschieden. Stumpft man in der Mutterlauge das freie Alkali mit Essigsäure ab und engt auf  $\frac{1}{5}$  ein, so erhält man eine zweite kleinere, durch Benzylidenhydrazon verunreinigte Portion. Zur Reinigung wird in warmem Chloroform aufgenommen, von dem nach einiger Zeit eventuell auskrystallisirten unveränderten Benzylidenhydrazon abgegossen und nach dem Einengen mit Alkohol gefällt. Das abgeschiedene Formazylobenzol wird aus kochendem Aceton, zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus Phenylglyoxylsäurephenylhydrazon. 48 Th. dieses Hydrazons werden mit 110—120 Th. Krystallsoda oder 30—35 Th. Aetznatron in ca. 2 Litern Wasser gelöst und bei ca. 5° allmählich mit der aus 19 g Anilin bereiteten Diazolösung versetzt. Nach 2 bis 3 Stunden wird abgesaugt und wie angegeben gereinigt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$ .

Procente: C 76.0, H 5.3, N 18.7.  
Gef. » » 75.7, » 5.5, » 19.0.

Rothe Blättchen von grünlichem Metallglanz. Schmp. 173.5°. Leicht löslich in Chloroform und Aether, weniger in Aceton, schwer in Alkohol. Diese Substanz hat Pinner<sup>1)</sup> zuerst in der Hand gehabt, von W. Wislicenus<sup>2)</sup> und Bamberger<sup>3)</sup> ist sie mittlerweile beschrieben worden.



Aus Benzaldehydhydrazon und *p*-Diazotoluol. Fast schwarze, grün reflectirende Nadeln aus Alkohol oder Aceton. Schmp. 155.5°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 182.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3456.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 159.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_4$ .

Procente: C 76.4, H 5.7, N 17.8.

Gef. » » 76.3, » 5.7, » 18.05.

*h-p*-Tolyl-*a*-phenylformazylbenzol,  $C_6H_5C \begin{matrix} \diagup N \cdot NHT \\ \diagdown N : NPh. \end{matrix}$

Aus Benzaldehyd-*p*-tolylhydrazon und Diazobenzol. Der vorstehenden Verbindung äusserst ähnlich. Schmp. 155°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_4$ .

Procente: C 76.4, H 5.7, N 17.8.

Gef. » » 76.2, » 5.7, » 17.8.

Di-*p*-tolylformazylbenzol,  $C_6H_5C \begin{matrix} \diagup N \cdot NHT \\ \diagdown N : NT. \end{matrix}$

Aus Benzaldehyd-*p*-tolylhydrazon und *p*-Diazotoluol. Vorstehenden Verbindungen ähnlich. Schmp. 166°.

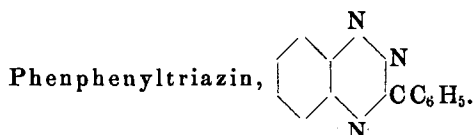
Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}N_4$ .

Procente: N 17.1.

Gef. » » 17.0.

#### *Phentriazine.*

Wie eingangs erwähnt, gehen die oben beschriebenen Formazylbenzole mit grösster Leichtigkeit in Phentriazine über; im Kleinen braucht man nur in conc. Schwefelsäure zu lösen und nach eingetretenem, fast augenblicklich eintretendem Farbenumschlag mit viel Wasser zu versetzen, um das Condensationsproduct in gelben, aus feinen Nadelchen bestehenden Flocken zu erhalten.



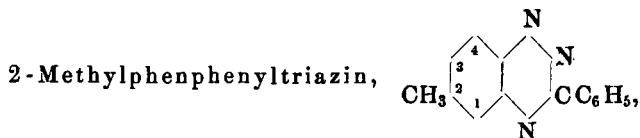
Formazylbenzol wird in der 15fachen Menge heissen Eisessigs gelöst und die rasch abgekühlte, zu einem Krystallbrei erstarrte Flüssigkeit unter Kühlung mit 4 Th. conc. Schwefelsäure vermischt. Nun erwärmt man auf dem Wasserbad, bis nach 1—2 Minuten die violette Lösung braungelb geworden ist, und giesst in die 100fache Menge Wasser. Nach längerem Stehen saugt man den braungelben krystallinischen Niederschlag ab und krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroin um.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9N_3$ .

Procente: N 20.3.

Gef. » » 20.4,

Gelbe Prismen, Schmp. 123°. In den meisten Solventien leicht löslich, spurenweise in Wasser. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.



entsteht aus den beiden isomeren Phenyltolylformazylbenzolen nach dem oben beschriebenen Verfahren. Zur Reinigung wurde in Aether aufgenommen, aus der filtrirten Lösung der Aether abdestillirt, der nicht ganz homogene Rückstand mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben und endlich aus verdünntem Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_3$ .

Procente: C 76.0, H 5.0, N 19.0.

Gef. » » 76.2, » 4.7, » 19.3, 19.2.

Die Analysen beziehen sich auf ein aus *h*-Tolyl-*a*-phenyl-, die zweite Stickstoffbestimmung auf ein aus *h*-Phenyl-*a*-tolylformazylbenzol dargestelltes Präparat.

Gelbe Nadeln, Schmp. 95—96°. Die anfangs braungelbe Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Stehen grün.

Es war, wie in der Einleitung discutirt wurde, zu erwarten, dass *h*-Phenyl-*a*-tolylformazylbenzol bei der Einwirkung von Säuren Methylphenphenyltriazin und Anilin, die isomere *h*-Tolyl-*a*-phenylverbindung dagegen Phenphenyltriazin und Toluidin liefern würde. Vorstehende Versuche haben jedoch nur für den ersten Fall die Richtigkeit dieser Voraussetzung ergeben, während im zweiten Fall gleichfalls Methylphenphenyltriazin und Anilin entstanden war.

Durch eine sorgfältige Untersuchung wurde nachgewiesen, dass in beiden Fällen Methylphenphenyltriazin und Anilin die einzigen Spaltungsproducte — von anderweitigen Nebenreactionen abgesehen — waren. Das charakteristische Phenphenyltriazin wäre im Falle seiner Entstehung leicht erkannt worden. Die ausschliessliche Bildung von Anilin ohne gleichzeitiges Auftreten von *p*-Toluidin wurde folgendermaassen festgestellt. Die Filtrate von den aus beiden Formazylbenzolen gebildeten Phentriazinen wurden alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt. Die im Destillat befindlichen Basen wurden in Aether aufgenommen, diese Lösung scharf getrocknet und mit ätherischer Oxalsäure ausgefällt. Aus dem Oxalatniederschlag wurden die Basen nochmals mit Natronlauge und Wasserdampf abgetrieben, wiederum in Aether aufgenommen, durch trockene Salzsäure als Hydrochlorate gefällt und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Bei

der Titration mit Phenolphthalein und  $\frac{1}{100}$ -Kalilauge<sup>1)</sup> ergab sich, dass reines, toluidinfreies Anilin vorlag.

Hrn. Dr. K. Jenisch, welcher vorstehende Versuche im Winter 1893 ausgeführt hat, schulde ich für seine werthvolle Unterstützung besten Dank.

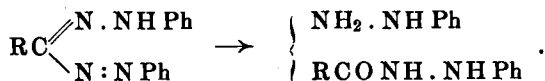
### 323. H. v. Pechmann und Paul Runge: Ueber Spaltungsproducte der Formazylverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die folgenden Zeilen enthalten die Beschreibung der bereits in der vorstehenden Abhandlung discutirten Versuche über die Spaltung der Formazylverbindungen, durch welche die Stellung des Imidwasserstoffes und damit auch die Constitution der gemischten Formazylkörper aufgeklärt werden sollte.

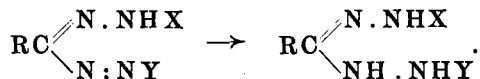
Es wurde schon mitgetheilt, dass Formazylkörper bei der Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure Wasserstoff aufnehmen und gleichzeitig im Sinne der »Hydrazonspaltung« hydrolytisch gespalten werden in ein primäres Hydrazin und ein symmetrisches Säurehydrazid:



Der Spaltung durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure wurden unterworfen:

Formazylwasserstoff, Acetylformazylwasserstoff, *h*-Phenyl- $\alpha$ -tolylformazylwasserstoff und die beiden Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe,

und in allen Fällen konnte der angegebene Verlauf der Reaction festgestellt werden. Dabei wird zuerst jedenfalls Wasserstoff an die Azogruppe addirt:



<sup>1)</sup> Lösungen von salzsaurem Anilin und Toluidin verhalten sich gegen Phenolphthalein und Kali wie freie Salzsäure, indem Rothfärbung erst eintritt wenn alle Säure an Alkali gebunden ist. Dieses Verhalten lässt sich natürlich sowohl zur Bestimmung des Anilins und Toluidins, als auch eines aus beiden Basen bestehenden Gemenges, welches selbstverständlich keine dritten Substanzen enthalten darf, verwerten.