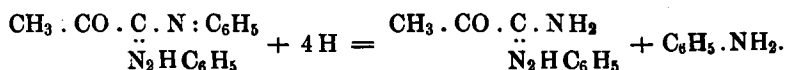


257. C. Jagerspacher: Weiteres über Formazylverbindungen.

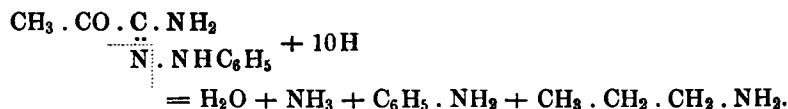
[XIII. Mittheilung von E. Bamberger über gemischte Azokörper.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

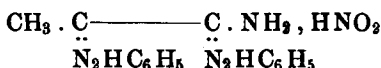
Die Azospaltung des Formazylmethylketons mit Schwefelammon führt zu einer gelbgefärbten Verbindung (Schmelzpunkt 183°), welche von E. Bamberger als »Acetylamidrazon« bezeichnet wurde¹⁾:



Eine weitere Zerlegung dieser Base²⁾, deren Eigenschaften schon früher beschrieben worden sind, findet statt, wenn man auf dieselbe stärkere Reductionsmittel (wie Jodwasserstoffsäure) zur Einwirkung bringt. Dabei zerlegt sich das Molekül unter Abspaltung von Wasser in Ammoniak, Anilin und primäres Propylamin (in Form seines Chloroplatinates analysirt) — ein Vorgang, der durch folgende Gleichung interpretirt wird:



Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf das Acetylamidrazon resp. dessen Hydrazon³⁾ in neutraler Lösung wurde ein Körper erhalten, der durch seine Reactionen, sowie durch die Analyse als salpetrigsaures Salz dieses Osazons:

erkannt wurde⁴⁾.

Aus Wasser, in welchem sich das Nitrit nur schwer löst, krystallisirt es in haarfeinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 135°.

¹⁾ Ich habe für Verbindungen von der Formel $\text{R} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} < \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{H}_2$ den Namen »Amidrazone« in Vorschlag gebracht, ohne zu wissen, dass Hr. Pinner derartige Substanzen schon vor längerer Zeit erhalten und als »Hydrazidine« bezeichnet hat; ich wäre sonst selbstverständlich dem Nomenclaturvorschlag des Entdeckers gefolgt. Uebrigens scheint mir der Name »Amidrazon« geeigneter, weil er die Analogie mit den Amidoximen zum Ausdruck bringt. (Pinner, diese Berichte 28, 3274.) Bamberger.

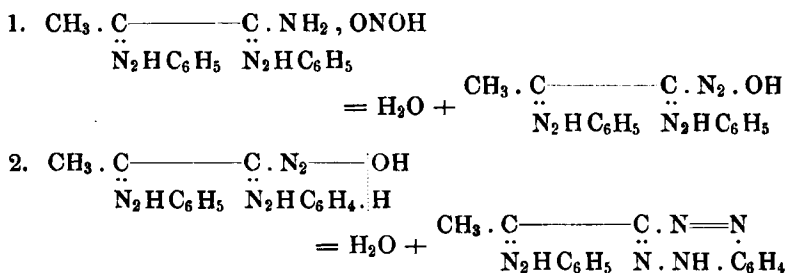
²⁾ Bamberger und de Gruyter, diese Berichte 26, 2783.

³⁾ Bamberger und de Gruyter, diese Berichte 26, 2785.

⁴⁾ Von der Einwirkung von Natriumnitrit auf das Acetylamidrazon selbst wurde Abstand genommen, da dessen Chlorhydrat sehr hygroskopisch ist, an der Luft sofort Wasser anzieht, — und man in saurer Lösung wegen hierbei auftretender Rothfärbung nicht arbeiten kann.

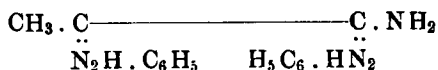
Wird es in verdünnten Mineralsäuren ($\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4$) unter Erwärmen gelöst, so fällt auf Zusatz von Alkali ein Farbstoff in dunkel-violetten Flocken heraus, der sich in den gewöhnlichen Solventien (Wasser ausgenommen) mit bordeauxrother Farbe löst; getrocknet, zersetzt er sich nach Verlauf weniger Stunden.

Die Analyse des Körpers ergab einen Mindergehalt von 2 Molekülen Wasser. Vielleicht ist der Vorgang so zu erklären, dass sich zunächst eine Diazoverbindung und aus dieser unter Verlust der Elemente des Wassers folgende Verbindung bildet¹⁾:



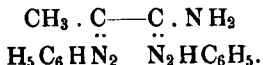
Mit einem indifferenten Lösungsmittel (am besten Ligroin) zum Sieden erhitzt, liefert die Substanz folgende 3 Spaltungsproducte:

1. Hydrazon des Acetylamidrazons,

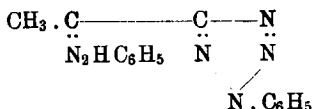


unter Abspaltung von HNO_2 entstanden.

2. Ein Körper, welcher dem Hydrazon des Acetylamidrazons isomer ist, und der vielleicht als eine diesem Osazon stereomere Verbindung anzusprechen ist, etwa von der Formel:



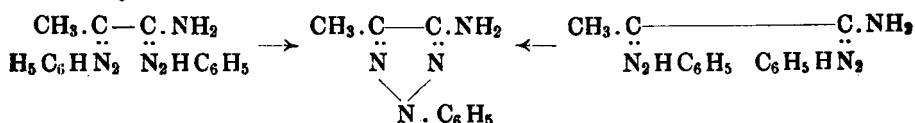
¹⁾ Die Versuche waren (wegen Zeitmangel) zu wenig zahlreich, um mit Sicherheit die Constitution dieses Farbkörpers feststellen zu können. Würde das Hydroxyl der Gruppe $\text{N}_2 . \text{OH}$ nicht mit einem Wasserstoff des Phenylkernes (wie oben formulirt), sondern mit dem Hydrazin H als Wasser austreten, so entstünde ein Bladin'sches Tetrazolderivat von der Form:



Die Farbe des Körpers würde durch diese Formulierung (wegen Mangels der Azogruppe) weniger erklärt werden können, als durch die obige, umso mehr, als die Bladin'schen Tetrazolkörper durchweg farblose Verbindungen sind.

Für diese Anschauung spricht — abgesehen von der Osazon-reaction — folgende Thatsache:

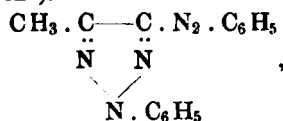
Ueberführung in das Phenylazomethylsotriazol (Erhitzen mit Eisessig auf 250°) unter Verlust der Elemente des Anilins; zu demselben Osotriazolkörper gelangt man aus dem normalen Hydrazon des Acetylamidrazons:



Der Umstand, dass letztere Reaction mit dem früher erhaltenen Osazon viel leichter vor sich geht (Erhitzen mit Eisessig auf 150°), veranlasst mich, dem unter 2 genannten Osazon die Antistellung bezüglich der beiden Hydrazongruppen zuzuschreiben.

Aus Ligroin krystallisirt der Körper in weissen, seideglänzenden Nadeln (beim Liegenlassen an der Luft sich röthlich färbend — Oxydationserscheinung!) vom Schmelzpunkt 136°. Mit verdünnten Mineralsäuren bildet er Salze, die in kaltem wie heissem Wasser schwer löslich sind und sich in concentrirter Schwefelsäure ähnlich wie die freie Base selbst mit rothvioletter Farbe lösen¹⁾.

3. Phenylazomethylsotriazol²⁾,



unter Abspaltung von Wasser, Ammoniak und Stickstoff entstanden.

¹⁾ Ich habe vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Jens Müller (diese Berichte 27, 151) mitgetheilt, dass Formazyglyoxalsäure bei vorsichtiger Behandlung mit einer Lösung von Chlorzink in Essigsäureanhydrid in eine Säure verwandelt wird, welcher die gleiche Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_3$ zukommt und welche ich als »Isoformazyglyoxalsäure« bezeichne. Schon damals deutete ich an, dass letztere durch Einwirkung kalter, concentrirter Schwefelsäure in erstere zurückverwandelt werden kann. Hr. Jagerspacher hat diese Versuche in grösserem Maassstab wiederholt und meine Angaben bestätigt gefunden. Nach seinen Beobachtungen bildet die Isoformazyglyoxalsäure ein als dunkelbrauner Niederschlag ausfallendes Silbersalz von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{AgN}_4\text{O}_3$ und einen in feinen gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 109—111° krystallisirenden Methyl ester.

Meine schon früher (diese Berichte 27, 152) ausgesprochene Vermuthung, die Verschiedenheit der beiden Formazyglyoxalsäuren beruhe auf räumlichen Ursachen:

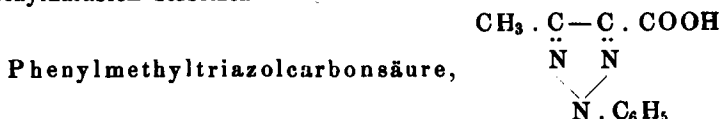


gewinnt durch die Feststellung der Thatsache, dass beide Säuren gegenseitig in einander übergeführt werden können, an Wahrscheinlichkeit. Bamberger.

²⁾ Bamberger und de Gruyter, diese Berichte 25, 3543.

Harnstoff des Phenylamidomethyltriazols, $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3 \end{matrix}$, bildet weisse, feine Nadeln vom Schmp. 240° , welche — in Benzol, Aether, Chloroform und Ligroin schwer löslich — von warmem Alkohol leicht aufgenommen werden.

Thioharnstoff des Phenylamidomethyltriazols, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3 \end{matrix}$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, glasglänzenden, flachen Nadeln, welche bei 195° schmelzen und sich bei ca. 220° unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abspaltung von Thio-diphenylharnstoff zersetzen.



nach Sandmeyer's Reaction dargestellt, bildet, aus Wasser krystallisirt, haarfeine, farblose Nadeln, welche sich bei 189° verflüssigen. Die Verbindung zeigt alle Eigenschaften einer Säure, löst sich in verdünnten Alkalien leicht auf; die wässrige Lösung reagirt sauer. In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Wasser leicht löslich¹⁾. —

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. Dr. E. Bamberger meinen herzlichsten Dank auszusprechen für den wissenschaftlichen Rath und die Hülfeleistung, die er mir im Laufe dieser Arbeit im reichsten Maasse zu Theil werden liess.

Zürich, Chemisch-analyt. Laborat. des eidg. Polytechnicums.

258. P. Walden: Ueber optisch active Halogenverbindungen.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Berichten²⁾ einen kleinen Beitrag zu der Frage geliefert, ob jede Gruppendifferenz am Kohlenstoff genügt, um die optische Activität zu veranlassen, bezw. ob in einem an sich activen Körper der Ersatz einer Gruppe (z. B. Hydroxyl) durch Halogen nothwendig die Activität aufhebt. Die Discussion dieser für die Allgemeingültigkeit der van't Hoff'schen Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom so hochwichtigen Frage schien geboten, weil zu den früheren Thatsachen noch in letzter Zeit neue

¹⁾ Ein ausführlicher Theil dieser Untersuchungen ist in Form einer Dissertation: »Zur Kenntnis der Formazylverbindungen« — Zürich 1894 niederlegt.

²⁾ Diese Berichte 26, 210 ff.