

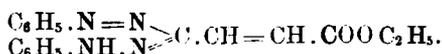
**716. Ferd. Henrich und W. Thomas: Über die Einwirkung von Diazobenzol auf Glutaconsäure und Glutaconsäureester.**

(Eingegangen am 3. Dezember 1907.)

Vor längerer Zeit hat der eine von uns gezeigt<sup>1)</sup>, daß die Methylengruppe des Glutaconsäureesters:

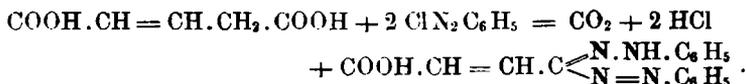


in ähnlicher Weise reaktionsfähig ist, wie diejenige des Acetessigesters, Malonesters und ähnlich reagierender Verbindungen. Bei der Einwirkung von zwei Mol. Diazobenzol auf ein Mol. Glutaconsäureester in essigsaurer Lösung hatte er dann einen Körper erhalten<sup>2)</sup>, der in hochroten Prismen von prachtvollem Glanze und Reflex krystallisierte. Nach der Bildungsweise und den äußeren Eigenschaften mußte man an eine Formazylverbindung<sup>3)</sup> denken. Indessen stimmten die Analysen keineswegs auf den zu erwartenden Formazylacrylsäureester:



Die Konstitution jenes Einwirkungsproduktes von Diazobenzol auf Glutaconester blieb deshalb einstweilen zweifelhaft.

Nun ist es uns gelungen, auf anderem Wege den Formazylacrylsäureester darzustellen. Ein Molekül freie Glutaconsäure setzt sich unter bestimmten Bedingungen mit zwei Molekülen Diazobenzol zu Formazylacrylsäure um:



Diese bildet ein schwer lösliches Natriumsalz, das sich beim Kochen mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung leicht in den gesuchten Ester verwandelt. Der Formazylacrylsäureester zeigte die zu erwartenden Eigenschaften, war aber völlig verschieden von dem eingangs erwähnten Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen Diazobenzol auf ein Molekül Glutaconester.

Diese letztere Verbindung war anfangs schwierig darzustellen, denn sie ist ungemein empfindlich gegen Wärme und Lösungsmittel. Schon durch bloßes Lösen in Alkohol wird sie ganz, durch viertelstündiges Kochen der Benzollösung teilweise zersetzt. In Gemeinschaft mit Nachtigall hat der eine von uns bereits früher die Her-

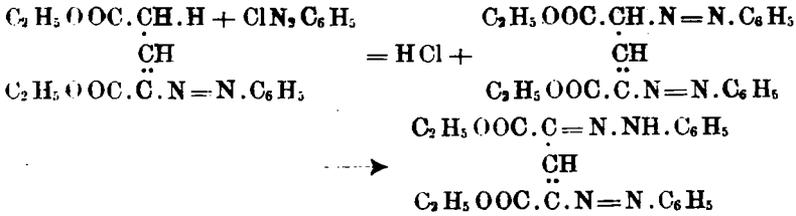
<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 2103 [1898]; Monatsh. für Chem. **20**, 539 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 1666 [1902].

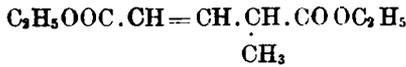
<sup>3)</sup> Vergl. v. Pechmann und Bamberger, diese Berichte **25**, **26**, **27**.



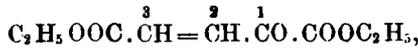
Der umgelagerte Körper vermag nun durch seine reaktionsfähige Methylengruppe von neuem mit Diazobenzol zu reagieren:



Für die Richtigkeit dieses Reaktionsverlaufs spricht weiter noch die Tatsache, daß Monomethyl-glutaconsäureester:

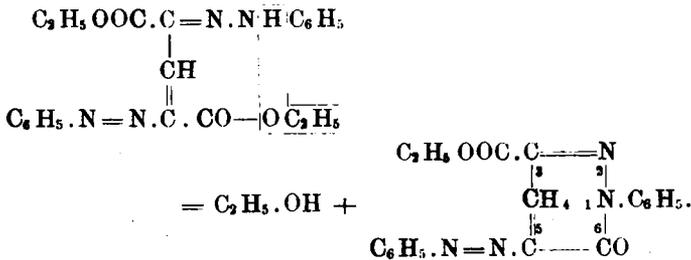


mit zwei Molekülen Diazobenzol einen analogen Körper nicht gibt. Nennen wir nun den (noch unbekanntem) Ketonsäureester,



Glutacononsäureester, so wäre das Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen Diazobenzol auf ein Molekül Glutaconsäureester in essigsaurer Lösung zu bezeichnen als 3-Phenylazo-glutacononsäureesterphenylhydrazon.

Wie schon erwähnt, spaltet die Verbindung leicht Alkohol ab, und diese Reaktion dürfte im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:



Es liegt somit ein Pyridazonderivat, und zwar 1-Phenyl-5-benzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester, vor. Analysen, Äthoxybestimmung und Eigenschaften, soweit sie untersucht sind, stimmen auf diese Konstitution.

Analog wie Diazoniumchlorid reagieren die Diazosalze des *o*- und *p*-Toluidins, der Chlor- und Bromaniline mit Glutaconester in essigsaurer Lösung. Auch diese Körper krystallisieren prächtig, indessen zeigt sich eine Abstufung in der Farbe. Tief dunkelrot sind die mit

den Tolidinen hergestellten Präparate. Der mit Anilin gewonnene Körper zeigt ein prachtvolles Hochrot, während die Farbe der aus *m*- und *p*-Bromanilin erhaltlichen Hydrazone bereits stark dem Gelbroten zuneigt. Alle zeigen indessen einen prachtvollen Diamantglanz, und alle spalten beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung Alkohol ab, die halogensubstituierten indessen weniger leicht als die anderen.

#### Experimenteller Teil.

Einwirkung von 2 Mol. Diazoniumchlorid auf 1 Mol. freie Glutaconsäure. 13 g Glutaconsäure (1 Mol.) wurden zusammen mit 100 g krystallisiertem Natriumacetat in 2 l destilliertem Wasser gelöst und die Lösung mit Kältemischung gekühlt. Hierzu kam alsbald eine ebenfalls sehr gut gekühlte Lösung von 19 g Anilin (2 Mol.) in 60 g konzentrierter Salzsäure und 500 ccm Wasser, die mit 14.4 g Natriumnitrit diazotiert war. Nach dem Zusammengießen verblieb die Reaktionsflüssigkeit noch einige Zeit in der Kältemischung und wurde dann herausgenommen. Anfangs gelb, färbte sie sich allmählich dunkelrot und schied unter Kohlensäureentwicklung Flocken von blutroter Farbe ab. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und die Masse aus Alkohol krystallisiert. Es entstanden rotbraune, verfilzte Nadelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren folgende konstante Schmelzerscheinung zeigten. Ueber 160° beginnt die Substanz sich zu verändern, wobei die Wände des Röhrchens sich mit einer dünnen, roten Schicht überziehen. Aber erst bei 199° tritt Schmelzen unter lebhafter Gasentwicklung ein. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2234 g Sbst.: 0.5341 g CO<sub>2</sub>, 0.1006 g H<sub>2</sub>O. — 0.133 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 742 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 65.3, H 4.8, N 19.0.

Gef. > 65.2, > 5.0, > 19.2.

Die Formazyllacrylsäure,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ,

löst sich in der Kälte in Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther und Alkohol nur mäßig, in der Wärme leicht auf und krystallisiert aus diesen Lösungen beim Abkühlen aus. In Benzol und Chloroform ist sie in der Kälte sehr schwer, in der Wärme schwer löslich. In kaltem Wasser löst sich die Verbindung nicht, in heißem nur spurenweise auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schön blaugrüner Farbe, die bald durch grün in schmutzig gelbgrün übergeht. Soda-lösung greift in der Kälte langsam an, löst aber beim Erwärmen rasch zu einer gelbroten Flüssigkeit. Beim Erkalten scheidet sich daraus ein schwer lösliches Natriumsalz in dunklen, gelbglänzenden Blättchen

ab. Natronlauge löst schon in der Kälte, und auch diese Lösung scheidet nach einiger Zeit die glänzenden Blättchen des Natriumsalzes aus. Auch durch konzentrierte Kaliumcarbonatlösung kann man ein schwer lösliches Kaliumsalz erhalten, doch scheint das Natriumsalz schwerer löslich zu sein. Eine Lösung des Natrium- oder Kaliumsalzes, mit Silbernitrat versetzt, scheidet ein dunkel gefärbtes, feinkörniges Silbersalz aus, das sich beim Stehen der wäßrigen Flüssigkeit allmählich zersetzt und in Ammoniak löslich ist. In ammoniakalischer Silberlösung löst sich die Säure mit violetter Farbe auf. Beim Erwärmen wird sie zu Silber reduziert, das sich als Spiegel abscheidet.

Ester der Formazylylacrylsäure: 10 g trocknes Natriumsalz der Formazylylacrylsäure wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 10 g Jodäthyl 2 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nachdem dann der Alkohol größtenteils abdestilliert war, wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich dunkelrote Flocken abschieden, die nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Es entstanden so lange, dunkelrote Nadelchen mit goldigem Reflex, die filzartig zusammenhängen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.159 g Sbst.: 0.3895 g CO<sub>2</sub>, 0.082 g H<sub>2</sub>O. — 0.1428 g Sbst.: 22.1 ccm N (17°, 744 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 67.08, H 5.59, N 17.39.

Gef. » 66.81, » 5.76, » 17.60.

Der Formazylylacrylsäureester,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5,$

krystallisiert in dunkelroten, langen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 123° (ohne Zersetzung). Er ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Eisessig momentan, in Methyl- und Äthylalkohol schon in der Kälte leicht löslich. Ligroin löst in der Kälte eine mäßige Menge, in der Wärme mehr auf und scheidet ihn beim Erkalten krystallisiert wieder ab. Das beste Krystallisationsmittel ist indessen verdünnter Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schön blaugrüner Farbe, die nach einigen Minuten verblaßt. Auf Zusatz von Wasser fällt dann nichts mehr aus. Wäßrige Natronlauge und Sodalösung greifen den Ester in der Kälte und Wärme nicht an. Erst beim Kochen wird er verseift. Als etwas Ester in Alkohol gelöst, mit wäßriger Natronlauge versetzt und gekocht wurde, trat leicht Verseifung ein. Nach dem Abkochen des Alkohols schied sich das charakteristische Natriumsalz der Formazylylacrylsäure ab.

Einwirkung von 2 Mol. Diazobenzol auf 1 Mol. Glutonsäureester. 19 g Ester wurden in 1500 ccm Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 100 g krystallisiertem Natriumacetat in 100 ccm

Wasser versetzt und mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlt. Hierzu kam auf einmal eine ebenfalls gut gekühlte Lösung von Diazoniumchlorid, die aus 19 g Anilin, 450 ccm Wasser und 60 g konzentrierter Salzsäure durch Zugabe von 14.4 g Natriumnitrit bereitet war. Nach dem Vermischen ließen wir die Reaktionsflüssigkeit noch einige Zeit in der Kältemischung, nahmen sie dann heraus, und nun blieb sie noch 4—5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Schon beim Zusammengießen hatte sich die Flüssigkeit gelb gefärbt; allmählich wurde sie orange, dann rot und schied nach längerem Stehen reichlich rote Flocken aus. Sie wurden abgesaugt, mit einer Mischung von 50 ccm Wasser und 150 ccm Alkohol gewaschen und dann im Exsiccator scharf getrocknet. Ausbeute 23 g. Je 5 g wurden in feingepulvertem Zustand in eine heiße Mischung von 20 ccm Benzol und 80 ccm Ligroin vorsichtig eingetragen, eventuell durch ganz kurzes Erhitzen gelöst, filtriert und zur Krystallisation gestellt. Es scheiden sich schön ausgebildete, hochrote Krystalle von wundervollem Diamantglanz ab. Nach mehrmaligem, vorsichtigem Umkrystallisieren schmolz der Körper konstant bei 117° unter Gasentwicklung, nachdem schon vorher Sintern stattgefunden hatte. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1908 g Sbst.: 0.4478 g CO<sub>2</sub>, 0.1002 g H<sub>2</sub>O. — 0.08 g Sbst.: 10.2 ccm N (19°, 744 mm). — 0.2685 g Sbst.: 0.3117 g AgJ.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 63.96, H 5.58, N 14.21, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 22.84.

Gef. > 64.01, > 5.87, > 14.36, > 22.25.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ließ sich nach der Methode der Siedepunkterhöhung in Benzol nicht ausführen, da die Substanz beim Kochen der Benzollösung bereits zum Teil zersetzt wird, dagegen führten Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode zum Ziel. 0.3248 g Sbst. erniedrigten den Gefrierpunkt von 21.9 g Benzol um 0.193°; 0.7478 g Sbst. erniedrigten den Gefrierpunkt der gleichen Menge um 0,434°.

Mol.-Gew. Ber. 394. Gef. 383, 393.

Das 3-Phenylazo-glutaconsäure-phenylhydrazon bildet hochrote, schön ausgebildete, rhombisch-sphenoidische Krystalle von prachtvollem Diamantglanz. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol löst es sich momentan in Ligroin in der Kälte schwer, in der Wärme leicht auf.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit schön blaugrüner Farbe, die aber bald verblaßt und dann eine dunkelgelbrote Lösung hinterläßt. In verdünnter Schwefelsäure ist der Körper unlöslich, ebenso in kaltem Alkali.

Gegen Wärme ist die Substanz ungemein empfindlich. Als sie in trockenem Zustand im Reagensrohr einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt war, hinterblieb ein Öl, das, in Alkohol gelöst, nunmehr hellgelbe Nadelchen ausschied. Den gleichen Körper erhält man, wenn man die konzentrierte alkoholische Lösung des Azohydrazons einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt.

Löst man aber etwa 5 g Azohydrazon in etwa 100 ccm Alkohol und erhitzt einige Minuten zum Sieden, so fallen braungelb gefärbte Kryställchen aus, die nach öfterem Umkrystallisieren bei 163—164° schmelzen, nachdem bei 159° Sintern eintrat. Die Analyse ergab, daß hier ein Körper vorliegt, der 1 Molekül Alkohol weniger enthält als sein Ausgangsmaterial.

0.248 g Sbst.: 0.5956 g CO<sub>2</sub>, 0.105 g H<sub>2</sub>O. — 0.1478 g Sbst.: 20 ccm N (26°, 741 mm). — 0.3006 g Sbst.: 0.1952 g AgJ.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> — C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O = C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 65.5, H 4.6, N 16.1, OC<sub>7</sub>H<sub>5</sub> 12.93.  
Gef. » 65.5, » 4.7, » 16.2, » 12.45.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzol ergab 346 und 354 statt 348. Dieser 1-Phenyl-5-benzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester ist in Alkohol und Eisessig in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und krystallisiert daraus leicht. Momentan löst er sich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

Die weitere Untersuchung über diese und andere Derivate der Glutaconsäure und des Glutaconsäureesters ist im Gange, und es wird bald a. a. O. ausführlich darüber berichtet werden.

### 716. K. A. Hofmann und K. Ott: Zur Kenntnis der Sulfoxyde und Sulfine.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1907.)

Bei unseren Versuchen über das Verhalten von Thionylchlorid gegen Ferrochlorid und Ferrichlorid suchten wir die betreffenden Lösungen durch Ligroin aus amerikanischem Petroleum zu fällen; es schied sich sofort ein rotviolettes Öl ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Die nähere Untersuchung führte zu dem Schlusse, daß eine Verbindung von Ferrichlorid mit einem Sulfoxyd entstanden sei, und zwar konnte aus der quantitativen Analyse gefolgert werden, daß ein Kohlenwasserstoff von der Größe C<sub>7</sub> oder C<sub>8</sub> mit dem Thionylchlorid in Reaktion getreten war. Wir wiederholten den Versuch, indem wir an Stelle des Ligroins Kahlbaumsches Heptan, gleichfalls aus amerikanischem Petroleum stammend, verwendeten, und gelangten zu einer gut krystallisierten Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>SO.FeCl<sub>3</sub>, die sich als Ferrichlorid-Ditolylsulfoxyd erwies, das auch aus Toluol, Thionylchlorid und Eisenchlorid erhalten wurde. Schließlich konnten wir auch das Vorkommen von Toluol im Heptan aus amerikanischem Petroleum nachweisen durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 15°, wobei Dinitrotoluol in einer Ausbeute von 3.6% entstand. Übr-