

87. Hans Stobbe und Robert Nowak: Benzol-azo-methan.

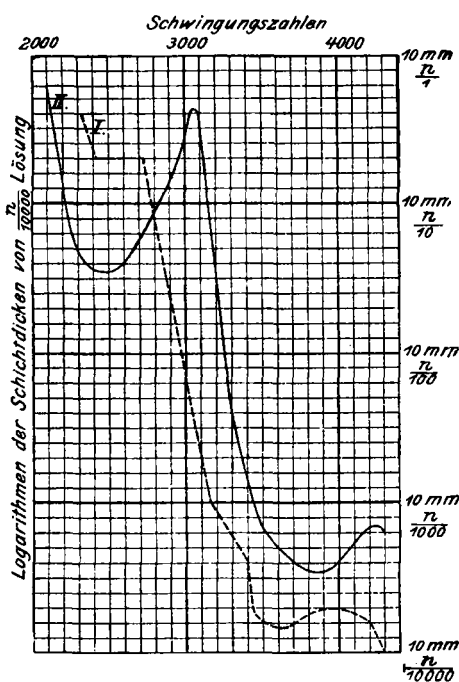
(Eingegangen am 7. Februar 1914.)

Baly und Tuck¹⁾ erhielten bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin neben festen Produkten ein gelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl. Es erstarrte allmählich zu weißen Krystallen und zeigte in $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{10000}$ -alkoholischer Lösung ein Absorptionsspektrum, das durch die hier wiedergegebene Strichkurve I veranschaulicht wird. Das Öl sei hiernach das Benzol-azo-methan.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung²⁾ haben wir die Absorptionskurve der alkoholischen Lösung eines nach E. Fischer bereiteten Benzol-azo-äthans³⁾ beschrieben, die ebenfalls in beistehende

Figur als volle Linie II eingezeichnet ist.

Da nun diese beiden Kurven sehr stark von einander abweichen und da eine solche Differenz für zwei homologe Azoverbindungen kaum möglich erscheint, haben wir zunächst das Benzol-azo-methan nach der Methode seines Entdeckers J. Tafel⁴⁾ hergestellt und sein Spektrum bestimmt. Wir können Tafels Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindung in jeder Beziehung bestätigen und möchten nur noch einiges hinzufügen. Das Benzol-azo-methan ist so enorm leicht flüchtig mit



I — — — Methan-azo-benzol nach Baly u. Tuck. Wasserdämpfen, daß wenige Sekunden nach begonnenem Aufkochen mit Wasser ein großer Arbeitsraum mit den eigenartig riechenden Dämpfen der Azoverbindung erfüllt ist. Nach andertthalbjähriger Aufbewahrung wird das anfangs gelbe Benzol-azo-

II — — — Äthan-azo-benzol, Methan-azo-benzol.

1) Soc. 89, 986 [1906].

2) B. 46, 2887 [1913].

3) A. 199, 329 [1879].

4) B. 18, 1740 [1885].

methan rotbraun, ohne Krystalle abzuscheiden und ohne seine Leichtbeweglichkeit eingebüßt zu haben; nur einige wenige Harzkügelchen haben sich an den Glaswänden abgesetzt. Das Absorptionsspektrum ist unserer Erwartung gemäß vollkommen identisch mit dem des Benzol-azo-äthans, wie auch sonst beide Verbindungen zum Verwechseln ähnlich sind.

Diese Erkenntnis mußte dazu führen, die Baly-Tuckschen Versuche zu wiederholen.

Wird Phenylhydrazin (1 Mol.) in dünnem Strahle in 40-prozentige Formaldehydlösung (entsprechend 1 Mol. CH_2O) gegossen, so scheidet die anfangs klare Flüssigkeit unter sehr starker Selbsterwärmung ein gelbes Öl ab, das meist sehr bald, jedenfalls nach Kühlung im Eisschrank teilweise zu einem dicken Brei von Krystallen erstarrt. Nach Verrühren mit Alkohol sondert man die Krystalle durch Absaugen von den öligen Anteilen und destilliert die letzteren so lange in einem Wasserdampf-Strome, bis die übergehenden Tropfen nur noch einen sehr schwachen Geruch erkennen lassen. Im Kolben ist eine Masse hinterblieben, die beim Erkalten zu einem Gemenge von Krystallen und von Harz erstarrt; im Destillate hat sich ein gelbes, stark riechendes Öl angesammelt, etwa 125 g aus rund 500 g Reaktionsprodukt.

Wird dieses flüchtige Öl, das übrigens sehr bald Krystalle ausscheidet, nochmals mit Wasserdampf behandelt, so verdichten sich die dauernd farblos erscheinenden Dämpfe wieder zu einem gelben Öle, während nicht flüchtige, harzige Massen im Kolben zurückbleiben. Bei der dritten und vierten Wiederholung der Operation genau dieselben Erscheinungen, flüchtiges, partiell erstarrendes Öl, erneute Bildung nicht flüchtiger Harze. Erst bei der fünften und sechsten Wasserdampf-Destillation ändert sich das Bild insofern als über der eben ins Sieden geratenen Kolbenflüssigkeit nicht, wie früher, farblose, sondern gelbe Dämpfe auftreten, die nach kurzer Zeit verschwinden und farblosen Dämpfen Platz machen. Die gelben Dämpfe verdichten sich zu einem goldgelben Öle, das nicht erstarrt; die farblosen Dämpfe zu einem hellgelben, bald Krystalle abscheidenden Öle. Da nach diesen vielen Operationen das flüchtige Material sehr zusammengeschrumpft war, wurden die restierenden 4 g goldgelbes Öl getrocknet und unter 16 mm Druck destilliert. Hierbei ging unterhalb 60° mit Hinterlassung eines Rückstandes ein Öl über, das nach nochmaliger Fraktionierung die Eigenschaften des Benzol-azo-methans hatte. Es sonderte nach längerem Stehen keine Krystalle ab und hatte in alkoholischer Lösung ein Absorptionsspektrum, das vollkommen identisch war mit dem des nach Tafel bereiteten Benzol-azo-methans.

Die Ausbeute an optisch reinem Präparate betrug rund 0.05 %¹⁾.

¹⁾ Wir haben unsere Arbeitsweise so detailliert beschrieben, um darzutun, wie erst bei den letzten Operationen die Separierung des goldgelben Benzol-azo-methans äußerlich erkennbar wird.

Eine direkte Vakuumdestillation der oben erwähnten 125 g hellgelben Öls hielten wir nach einem kleinen Vorversuche für nicht ratsam, da das Öl sich schon bei beginnendem Erhitzen unter Dunkelrotfärbung verdickte.

Somit ist erwiesen, daß erstens unter den angegebenen Bedingungen, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Benzol-azo-methan entsteht, daß aber zweitens das zuerst von Baly und Tuck erhaltene Präparat nicht einheitlich gewesen sein kann.

Die sehr reichlichen, teils mit Wasserdämpfen flüchtigen, teils nicht flüchtigen, festen Reaktionsprodukte (etwa 150 g aus 500 g Reaktionsprodukt) wurden bisher nicht genauer untersucht. Wir beabsichtigen aber später zu ermitteln, ob ein oder mehrere dieser Produkte identisch sind mit den auf ähnlichen Wegen von Wellington und Tollens¹⁾, von Goldschmidt²⁾, von Walker³⁾, von Hans und Astrid Euler⁴⁾ erhaltenen krystallinischen Verbindungen.

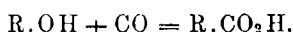
88. Arthur Stähler: Über die Addition von Kohlenoxyd an Alkohole. (Umsetzungen unter höheren Drucken II.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Februar 1914.)

Seit Berthelots Auffindung der Synthese von Formiaten aus Ätzalkalien und Kohlenoxyd (1855) hat es nicht an Versuchen gefehlt, diesen Vorgang auf die Synthese anderer carbonylhaltiger Stoffe zu übertragen.

Besonders interessant war die Frage, ob sich die Salze höherer Fettsäuren durch Addition von Kohlenoxyd an die Natriumverbindungen der nächst niederen Alkohole herstellen lassen würden:



Kekulé hielt diese Entstehungsweise in seinem Lehrbuch (1861) für wahrscheinlich.

Geuther⁵⁾, Wanklyn⁶⁾ und Lieben⁷⁾ haben sich auch bereits im Jahre 1858 mit dieser Frage beschäftigt, jedoch bei der Behandlung von Natriumalkoholat mit Kohlenoxyd nur die Bildung von Natriumformiat beobachten können. Etwas später studierte Berthelot denselben Vorgang (1867)⁸⁾ und erhielt neben Formiat Spuren von Propionat. Außerdem sollten angeblich Additionsprodukte unbekannter

¹⁾ B. 18, 3300 [1885]. ²⁾ B. 29, 1361 [1896].

³⁾ Soc. 69, 1282 [1896]. ⁴⁾ B. 39, 50 Anm. [1906].

⁵⁾ Geuther, A. 109, 73 [1859]; A. ch. [3] 61, 463 [1861].

⁶⁾ Wanklyn, A. 110, 111 [1859].

⁷⁾ Lieben, A. 112, 326 [1859].

⁸⁾ Berthelot, Bl. 5, 1; 8, 389; J. 20, 388 [1867]; A. 147, 124 [1868].