

Inulin: Aschengehalt: 0.06810 g Sbst.: 0.00012 g Rückstand
 = 0.18%. Spez. Drehung: Konz. 2.036 g in 100 ccm Wasser im 2-dm-Rohr:
 -1.58°. $[\alpha]_D^{18} = -38.8^\circ$.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Kältebad: Siedendes Ammoniak (-33.5°).

1. Inulin	0.0200 g		p in mm ...	756.8	756.8	756.8
Ammoniak	1.342 g		Δp in mm..	0.6	0.6	0.6
g I in 100 g NH ₃	1.49		M im Mittel	320 ± 40		
2. Inulin	0.0226 g		p in mm ...	759.4	759.4	
Ammoniak	1.444 g		Δp in mm..	0.6	0.6	
g I in 100 g NH ₃	1.56		M im Mittel	337 ± 40		

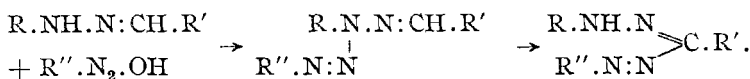
192. M. Busch und Heinr. Pfeiffer:

Über den Reaktions-Mechanismus der Formazyl-Bildung.

[Aus d. Institut für angewand. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. April 1926.)

Die gleichzeitig von H. von Pechmann¹⁾ und E. Bamberger²⁾ entdeckten Formazylverbindungen entstehen bekanntlich bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Aldehydazone bzw. auf β -Ketosäure-ester, indem letztere intermediär Hydrazone bilden. Nun hat v. Pechmann³⁾ bereits festgestellt — und wir konnten bei Gelegenheit die Richtigkeit seiner Angaben nur bestätigen —, daß *asymm.* sekundären Hydrazinen entstammende Hydrazone R₂N.N:CH.R keine Formazylverbindungen liefern; der genannte Forscher bemerkt dabei: „Die bisherigen Beobachtungen begründen keine einwandfreie Erklärung des bemerkenswerten Verhaltens der von sekundären Hydrazinen abgeleiteten Hydrazone, auch nicht mit Zuhilfenahme stereochemischer Spekulationen.“ Das anomale Verhalten der genannten Hydrazone deutet aber zweifellos darauf hin, daß das Imid-Wasserstoffatom bei der Formazylbildung eine wesentliche Rolle spielt, offenbar derart, daß die Diazoniumverbindung nur an dieser Stelle in die Hydrazon-Molekel einzugreifen vermag und das zunächst entstehende Kupplungsprodukt ein Diazohydrazon ist, das sich weiterhin zur Formazylverbindung umlagert:



Diese Annahme bietet an und für sich nichts Unwahrscheinliches, denn einerseits wissen wir aus den Untersuchungen von Wohl und Schiff⁴⁾, daß primäre Hydrazone in essigsaurer Lösung den Diazorest am sekundären Stickstoff aufnehmen unter Bildung von „Diazohydraziden“; andererseits haben Busch und Kunder⁵⁾ den Nachweis geführt, daß auch salpetrige Säure, entgegen der früheren Anschauung, primär die Imidgruppe der Hydrazone angreift. Eine wesentliche Stütze für die oben dargelegte Auffassung von

¹⁾ B. 25, 3175 [1892].

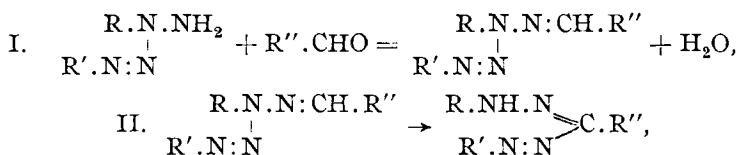
²⁾ B. 25, 3201 [1892].

³⁾ B. 27, 1679 [1894].

⁴⁾ B. 33, 2741 [1900].

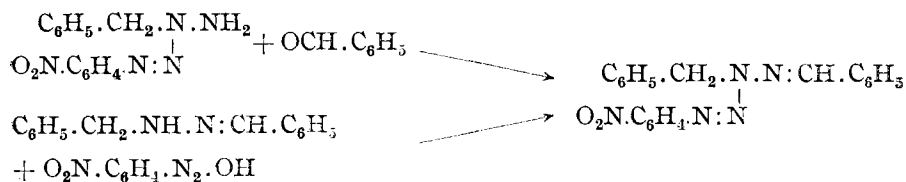
⁵⁾ B. 49, 317 [1916], sowie Busch und Schöffner, B. 56, 1612 [1923].

dem Verlauf der Formazyl-Synthese erblicken wir in dem Verhalten der genannten Diazohydrazide gegen Aldehyde. Wohl und Schiff (l. c.) geben zwar an, „daß die aromatischen Diazohydrazide außer den entsprechenden Tetrazonen („Oktazotriene“) keine Derivate liefern; alle diesbezüglich untersuchten Agenzien lassen die Verbindungen unverändert oder bewirken totale Zersetzung.“ Demgegenüber konnten wir feststellen, daß man tatsächlich eine Kondensation mit Aldehyden herbeiführen kann und aus den häufig zähflüssigen, tief dunkelroten bis braunschwarzen Reaktionsprodukten schön krystallisierende Verbindungen zu isolieren sind, die die charakteristischen Merkmale der Formazylkörper an sich tragen. Der Prozeß vollzieht sich offenbar folgendermaßen:



und wir sehen hier die oben angenommene Umlagerung vor sich gehen.

Die intermediär nach I entstehenden Diazohydrazone ließen sich in der aromatischen Reihe (R = Aryl) nicht fassen, jedoch sind solche von aliphatischen Hydrazinen sich ableitende schon von Wohl und Schiff (l. c.) beschrieben worden, und zwar konnten sie feststellen, daß die gleiche Verbindung entsteht einerseits aus *p*-Nitrobenzol-diazo-benzylhydrazid und Benzaldehyd, andererseits aus *p*-Nitrobenzol-diazoniumacetat und Benzaldehydhydrizon:



Hierin liegt ein weiterer Beweis für unsere Anschauung, daß die Formazylbildung über die Zwischenstufe der Diazohydrazide geht. Der Diazoest haftet bei aliphatischem Hydrazin allerdings so fest am Stickstoff, daß Abwanderung zum Carbonyl-Kohlenstoff, d. h. Formazylbildung, nicht erfolgt. Die Regel der Formazylbildung erleidet also Ausnahmen bei Hydrazonen aus primären aliphatischen und aus sekundären Hydrazinen.

Beschreibung der Versuche.

Diazobenzol-phenylhydrazid und Benzaldehyd.

Die Komponenten wirken in ätherischer oder alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander ein; beim Erwärmen macht sich sofort die Zersetzung des Hydrazids durch Stickstoff-Entwicklung bemerkbar. Die ätherische Lösung zeigte auch bei längerem Verweilen im Eisschrank keine Veränderung; beim Verdunsten hinterblieb das Hydrazid als gelbe, mit dem Aldehyd durchtränkte Krystallmasse, die sich nun allmählich rot färbte, wobei unter dem Mikroskop deutlich Gasentwicklung zu beobachten war. Nach einigen Tagen war eine tief dunkelrote, metallisch glän-

zende, zähe Masse entstanden, deren alkohol. Lösung braunrote Blättchen lieferte, die sich grün in konz. Schwefelsäure lösten und sich identisch erwiesen mit Formazylbenzol, $C_6H_5.NH.N:C(C_6H_5).N:N.C_6H_5$. Der Schmelzpunkt lag bei 169–170°, während W. Wislicenus⁶⁾ 167–168°, v. Pechmann⁷⁾ 173.5° und Bamberger⁸⁾ 174–175° angeben. Eine nach v. Pechmann dargestellte Probe Formazylbenzol schmolz ebenfalls bei 169–170° und zeigte in Mischung mit unserem Präparat keine Schmelzpunkts-Depression.

Erheblich schneller und mit besserer Ausbeute kommt man zum Ziel, wenn man in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Äthylat arbeitet. Wir haben uns deshalb bei den späteren Versuchen dieses Verfahrens bedient.

2 g Diazobenzol-phenylhydrazid werden in möglichst wenig Äther aufgenommen, ca. 50 ccm absol. Alkohol mit 1.1 g Benzaldehyd und darauf 25 ccm Natriumäthylat-Lösung (2 g Na in 100 ccm Alkohol) hinzugefügt, wobei die Flüssigkeit alsbald eine tiefrote Farbe annimmt; zugleich setzt eine ständige, wenn auch geringe Stickstoff-Entwicklung ein, die sich auch trotz guter Kühlung nicht ganz vermeiden läßt. Nachdem die Flüssigkeit etwa 10 Min. in Eis gestanden, verdünnt man mit reichlich Wasser, um das entstandene Formazylbenzol bald zur Ausscheidung zu bringen. Der erhaltene, braunrote Niederschlag wird dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Chloroform-Alkohol gereinigt. Ausbeute: 0.8 g, d. i. ca. 30% der theoretisch berechneten; der ungünstige quantitative Verlauf des Prozesses ist natürlich durch die Zersetzlichkeit des Diazohydrazids bedingt.

Die Formazylbildung vollzieht sich auch bei Gegenwart von alkoholischem Kali, doch ist zu bedenken, daß letzteres reduzierend auf Formazylverbindungen einwirkt, längeres Verweilen des Reaktionsproduktes in der alkohol. Lauge deshalb zu einem Mißerfolg führt. Diesem Umstand ist in dem Verfahren mit Äthylat bei der Abscheidung der Formazylverbindung Rechnung getragen.

Diazobenzol-phenylhydrazid und *p*-Anisaldehyd.

Bei längerem Stehen (8 Tage) einer Mischung von äquimolekularen Mengen Hydrazid und Anisaldehyd bildet sich eine fast schwarze, grün schillernde Krystallkruste, aus der man durch Lösen in Alkohol oder Chloroform-Alkohol Formazyl-*p*-methoxybenzol in schwarzbraunen Nadelchen mit metallischem Reflex bekommt; sie werden von siedendem Alkohol leicht aufgenommen, noch leichter von Chloroform sowie siedendem Benzol, und zwar mit schön violetter Farbe; in Petroläther sehr wenig löslich. Die Substanz schmilzt in reinem Zustande bei 154° und erwies sich identisch mit der Formazylverbindung, die wir nach dem Verfahren v. Pechmanns aus Anisal-phenylhydrazon und Phenyldiazoniumacetat gewannen. Die Ausbeute war geringer als bei dem vorigen Versuch mit Benzaldehyd; sie gestaltete sich etwas günstiger, als wir die Komponenten in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (s. oben) aufeinander einwirken ließen. Hier fiel beim Verdünnen mit Wasser ein dunkles, z. T. erstarrendes Öl aus, aus dem sich mittels Alkohols die Formazylverbindung rein gewinnen ließ.

0.00321 g Sbst.: 0.4753 ccm N (18.5°, 730 mm). — $C_{20}H_{18}ON_4$. Ber. N 16.94. Gef. N 16.65.

⁶⁾ B. 25, 3456 [1892].

⁷⁾ B. 27, 1690 [1894].

⁸⁾ B. 27, 158 [1894].

Diazobenzol-hydrazid und *m*-Nitro-benzaldehyd.

2 g Hydrazid, in wenig Äther gelöst, wurden mit 1.2 g Nitro-benzaldehyd in 50 ccm absol. Alkohol zusammengebracht und dann unter Kühlung 30 ccm Äthylatlösung (2 g Na in 100 ccm Alkohol) zugegeben. Nachdem die dunkelrote Lösung 10 Min. in Eis gestanden hatte, fielen auf Zusatz von Wasser hell braunrote Nadelchen aus, die sich grün in konz. Schwefelsäure lösten und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 185° schmolzen. Löslich in Äther und siedendem Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Benzol in der Wärme, kaum in Petroläther. Die Stickstoff-Bestimmung ergab dem erwarteten Formazyl-*m*-nitrobenzol, $C_6H_5.NH.N:C(C_6H_4.NO_2).N:N.C_6H_5$, entsprechende Zahlen.

0.083 g Stbst.: 14.3 ccm N (17°, 749 mm). — $C_{19}H_{15}O_2N_5$. Ber. N 20.29. Gef. N 20.09.

Einige Versuche mit orthosubstituierten Aldehyden — Salicylaldehyd und *o*-Nitro-benzaldehyd — lehrten, daß diese mit Diazobenzol-phenylhydrazid ebenfalls Formazyl-Derivate liefern, es macht sich aber eine Hemmung der Reaktion deutlich bemerkbar.

Wie eingangs bemerkt, haben Wohl und Schiff aus Diazobenzol-methyl- und Diazobenzol-benzylhydrazid mit Aldehyden normal zusammengesetzte Hydrazone erhalten, außer dem Benzoldiazobenzylhydrazid aber nur *p*-Nitro-benzoldiazohydrazide wegen ihrer leichteren Handhabung in den Bereich ihrer Untersuchung gezogen. Einige orientierende Versuche, das Nitro-benzoldiazo-benzal-benzylhydrazon, $C_6H_5.CH_2.N(N:CH.C_6H_5).N:N.C_6H_4.NO_2$, in die Formazylform umzulagern, verliefen ergebnislos, vor allen Dingen machte sich in alkalisch-alkoholischer Lösung die Nitrogruppe störend bemerkbar; wir haben deshalb den einfachsten Vertreter dieser Gruppe, das

Benzoldiazo-benzal-benzylhydrazon,



aufzubauen versucht, was auch ohne besondere Schwierigkeiten gelang. Diazobenzol-benzylhydrazid⁹⁾ wurde in Äther mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd versetzt; nach dem Verdunsten des Solvens hinterblieb eine bräunliche Krystallmasse, aus deren alkohol. Lösung gelbe Nadeln anschossen, die bei 108—109° unt. Zers. schmolzen. Den gleichen Körper erhielten wir aus der mit Äthylat versetzten alkohol. Lösung der Komponenten; nach ca. 1/4-stdg. Stehen fielen auf Zusatz von Wasser gelbe Nadelchen aus, die das gleiche Verhalten zeigten und den dem Hydrazon entsprechenden Stickstoff-Gehalt aufwiesen.

0.0574 g Stbst.: 9.1 ccm N (21°, 736 mm). — $C_{20}H_{18}N_4$. Ber. N 17.83. Gef. N 17.82.

In dem Hydrazon ist der Charakter des Diazobenzolhydrazids noch deutlich erkennbar; in die Nähe einer Flamme gebracht, verpufft die Substanz lebhaft. Daß die Molekel wenig geneigt ist, sich in die Formazylform umzustellen, deutet schon ihre Entstehung in Äthylat-Lösung an, auch haben wir mit anderen Mitteln diese Umlagerung bisher nicht erreichen können.

⁹⁾ Wohl und Schiff, B. 33, 2755 [1900].