

ein und wiederholten die parenterale Zufuhr nach 21 Tagen. Die zuerst gespritzten, ca. 200 g schweren Tiere gingen nach 14–18 Tagen unter eigenartigen Erscheinungen ein. Das Fell wurde struppig¹⁾. Die Tiere waren sehr unruhig. Die zweite Reihe von Tieren (250–300 g schwer) vertrugen die peritoneale Zufuhr des Dekapeptids besser. Bei der Reinjektion zeigten sich keine Erscheinungen des anaphylaktischen Schockes.

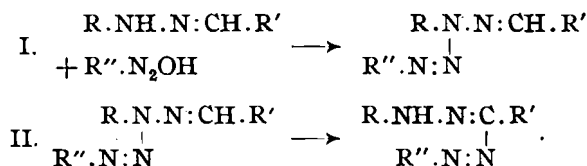
Im hiesigen Institut sind weitere Versuche mit langen Polypeptid-Ketten im Gang, an deren Bau teils gleiche, teils verschiedene Aminosäuren beteiligt sind.

294. M. Busch und Richard Schmidt: Über den Reaktionsmechanismus der Formazyl-Bildung (II.).

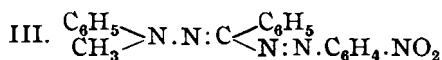
[Aus d. Institut für angew. Chemie d. Univers. Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Juni 1930.)

H. v. Pechmann¹⁾ hat bereits die Beobachtung gemacht, daß Aldehydhydrazone von sekundären Hydrazinen mit Diazoniumsalzen keine Formazyl-Verbindungen liefern, ohne eine Erklärung für dieses anomale Verhalten der genannten Hydrazone geben zu können. Busch und Pfeiffer²⁾ haben dann gezeigt, daß bei der fraglichen Formazyl-Synthese die Diazoniumverbindung primär an der Iminogruppe des Hydrazons angreift und die hierbei entstehenden Diazohydrazide sich in die beständige Formazyl-Form umlagern, der Prozeß sich also in den beiden folgenden Phasen abspielt:



In einer Abhandlung „über die Zusammensetzung der Isodiazohydroxyde“³⁾ berichtet nun Bamberger, wie wir nachträglich fanden, daß freies *p*-Nitroisodiazobenzolhydroxyd sich mit Benzal-methyl-phenyl-hydrason zur entsprechenden Formazyl-Verbindung



vereinige. Die Reaktion vollziehe sich mit auffallender Langsamkeit und vielleicht aus diesem Grund nur in untergeordnetem Betrage; denn das schnell veränderliche Nitro-isodiazobenzol werde bereits größtenteils der Zersetzung erlegen sein, bevor die Wirkung des Hydrazons beendigt.

Da diese Beobachtung in direktem Widerspruch zu unserer Auffassung von dem Verlauf der Formazyl-Synthese stand, sahen wir uns veranlaßt,

¹⁾ vergl. hierzu Emil Abderhalden u. A. Weil, Arch. f. Dermatol. u. Syphilis **129**, 1 [1921]. Hier wird über eigenartige Veränderungen der Epidermis berichtet, die sich im Anschluß an die intraperitoneale Zufuhr von Hexaglycyl-glycin einstellen.

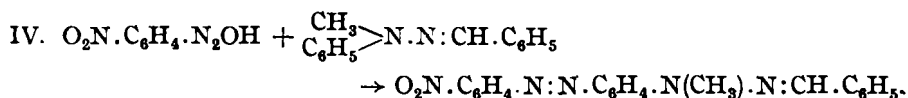
²⁾ B. **27**, 1679 [1894].

³⁾ B. **59**, 1162 [1926].

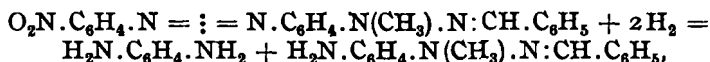
⁴⁾ Eug. Bamberger, B. **29**, 1387 [1896].

die Versuche Bambergers zu wiederholen und das fragliche „Phenyl-*a-p*-nitrophenyl-*h*-phenylmethyl-formazyl“ einer näheren Prüfung zu unterziehen.

Wir arbeiteten genau nach Bambergers Vorschrift⁴⁾ und konnten dessen experimentellen Befund durchaus bestätigen, bez. der Konstitution des Reaktionsproduktes befindet sich Bamberger jedoch im Irrtum. Die vermeintliche Formazyl-Verbindung ist in Wirklichkeit eine Azoverbindung des Benzal-methyl-phenyl-hydrazons, die derart entstand, daß die Kupplung am Kern des Phenyl-methyl-hydrazins erfolgt ist:



Der Beweis für diese Atomanordnung liegt darin, daß 1. die fragliche Verbindung bei der Hydrolyse mittels verd. Schwefelsäure Benzaldehyd abspaltet, was bei III nicht zu erwarten wäre, und 2. daß bei der Reduktion neben *p*-Phenylendiamin ein primäres aromatisches Amin entsteht:



während III ein aliphatisches Amin der Form $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N.N:C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{.NH}_2$ hätte liefern müssen.

Endlich steht mit dem Reaktionsverlauf nach IV in Einklang, daß das Hydrazon des Benzyl-phenyl-hydrazins sich analog dem des Methyl-phenyl-hydrazins verhält, dagegen beim Hydrazon des *as*-Dibenzylhydrazins nicht die Spur einer Azoverbindung aufzufinden war, offenbar, weil Benzal-dibenzyl-hydrazon keinen kupplungsfähigen Kern besitzt und die Methin-gruppe der Aldehydazone unserer Erfahrung nach direkt nicht zu kuppeln vermag.

Dieser Befund bestätigt also aufs neue unsere Auffassung, nach der die Formazyl-Bildung sich in den beiden Phasen I und II vollzieht.

Beschreibung der Versuche.

Benzal-methyl-phenyl-hydrazon und *p*-Nitrophenyl-diazo-hydroxyd.

Der Versuch wurde nach Bambergers Vorschrift ausgeführt und das Reaktionsprodukt in den beschriebenen⁵⁾ braunroten, bronzeglänzenden Nadelchen in geringer Ausbeute (ca. 5%) gewonnen, während die Hauptmenge des Hydrazons unverändert blieb.

Wird der Farbstoff mit verd. Schwefelsäure erwärmt, so macht sich bald Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar; wir haben außerdem den Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben und als Benzal-phenyl-hydrazon identifiziert.

Ferner wurde der Azokörper in Eisessig mit Zinkstaub reduziert, wobei die dunkelrote Farbe der Lösung bald in hell grünlich-gelb umschlug; alsdann wurde das Filtrat vom Zinkstaub mit Lauge übersättigt und die basischen Bestandteile mit Äther extrahiert. Dem beim Verdunsten des

⁴⁾ l. c., S. 1387.

⁵⁾ l. c., S. 1387.

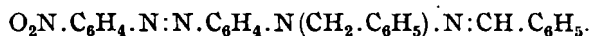
Äthers verbleibenden Rückstand wurde durch Behandeln mit reichlich heißem Wasser das vorhandene *p*-Phenylendiamin entzogen und der ungelöst bleibende Anteil mit verd. Salzsäure aufgenommen. Da wir bei der zur Verfügung stehenden geringen Menge von einer Isolierung und Reindarstellung der neben *p*-Phenylendiamin entstandenen Base absehen mußten, haben wir einen Teil der salzsauren Lösung der letzteren unter Kühlung mit Nitrit behandelt und mit alkalischer β -Naphthol-Lösung geprüft; die Bildung eines roten Azofarbstoffs zeigte die Gegenwart von Diazoniumsalz an; das fragliche basische Reaktionsprodukt ist also ein primäres aromatisches Amin und muß nach der eingangs gegebenen Darlegung die Formel



besitzen. Mit dieser stimmt auch überein, daß die Schwefelsäure-Lösung der Base beim Kochen die Abspaltung von Benzaldehyd erkennen ließ, also eine normale Benzalverbindung vorliegt.

Benzal-benzyl-phenyl-hydrazon und *p*-Nitrophenyl-diazohydroxyd.

In die Lösung von 5.7 g Hydrazon in 600 ccm Alkohol wurden bei 0° 3.5 g *p*-Nitrophenyl-diazohydroxyd⁹⁾ eingetragen. Die Lösung ließen wir dann 24 Stdn. im Eisschrank stehen; das dabei abgeschiedene dunkelrote Reaktionsprodukt ließ sich aus Ligroin oder Eisessig umkrystallisieren und wurde so in schön roten, zu Drusen vereinigten Nadelchen vom Schmp. 199 bis 200° erhalten. Leicht löslich in Benzol, weniger in Ligroin und Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Ausbeute 5% der theoretischen. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure macht sich bald der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar. Der Stickstoff-Gehalt entspricht der Formel



3.649 mg Subst.: 0.522 ccm N (20°, 739 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.20.

Benzal-dibenzyl-hydrazon und *p*-Nitrophenyl-diazohydroxyd.

Wird die alkoholische Lösung des Hydrazons mit dem Diazohydrat zusammengebracht, so bemerkt man im Gegensatz zu den obigen Versuchen, daß die Flüssigkeit nicht dunkelrot wird, sondern nur einen gelben, späterhin hell gelbten Ton annimmt. Auch nach längerer Zeit konnte nicht die Spur einer Azoverbindung wahrgenommen, das Hydrazon vielmehr fast quantitativ zurückgewonnen werden.

⁹⁾ Das Diazohydrat wurde aus dem *p*-Nitrophenyl-antidiazotat durch Umsetzung mit der berechneten Menge Essigsäure hergestellt.