

668. Francis R. Japp und Felix Klingemann:
Zur Kenntniss der Benzolazo- und Benzolhydrazopropionsäuren.

(Eingegangen am 6. December, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten, uns soeben zugekommenen Heft der »Berichte« kündigt Hr. A. Reissert¹⁾ die Absicht an, zu untersuchen, ob die Phenylhydrazinpropionsäure, welche E. Fischer und F. Jourdan²⁾ durch Reduction von Phenylhydrazinbrenztraubensäure darstellten, die symmetrische Constitution wirklich besitzt. Veranlassung hierzu ist der Unterschied in den beobachteten Schmelzpunkten zwischen der Fischer-Jourdan'schen Säure (Schmelzpunkt 152—153°) und der von uns durch Reduction der Benzol- α -azopropionsäure erhaltenen Benzol- α -hydrazopropionsäure (Schmelzpunkt 162°)³⁾.

Wir möchten deshalb die Mittheilung machen, dass wir die Fischer-Jourdan'sche Säure bereits untersucht und mit der unserigen identisch gefunden haben. Wir reducirten nach Fischer und Jourdan's Angabe Phenylhydrazinbrenztraubensäure mit Natriumamalgam und erhielten die Phenylhydrazinpropionsäure, welche aber, nach gehöriger Reinigung (durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol), constant bei 172°, und nicht wie von Fischer und Jourdan angegeben, bei 152—153°, schmolz.

Darauf wandten wir uns an unsere, aus der schwieriger zugänglichen Benzol- α -azopropionsäure dargestellte Hydrazosäure und es gelang uns durch mehrmaliges Umkrystallisiren den Schmelzpunkt von dem früher von uns angegebenen (162°) auf 170° zu erhöhen.

Zu weiterem Umkrystallisiren reichte unsere Substanz leider nicht aus; nach Darstellungsweise aber, sowie nach Schmelzpunkt, Habitus und sonstigen physikalischen Eigenschaften ist an eine Verschiedenheit der beiden Säuren kaum zu denken, und es verliert danach die von Hrn. Reissert ausgesprochene Vermuthung, es gäbe, ausser der symmetrischen und der unsymmetrischen, noch eine dritte Benzol- α -hydrazopropionsäure, ihre Berechtigung.

Nachdem wir obiges Resultat festgestellt hatten, studirten wir die Fischer-Jourdan'sche Phenylhydrazinbrenztraubensäure und gelangten bald zu der Ueberzeugung, dass diese Säure mit unserer Benzol- α -azopropionsäure höchst wahrscheinlich identisch sei. Beide Säuren krystallisirten in ganz gleichen Formen und schmolzen bei

¹⁾ Diese Berichte XX, 3110.

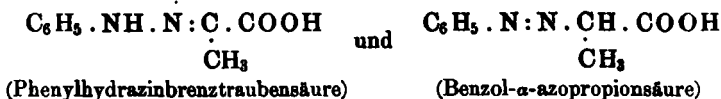
²⁾ Diese Berichte XVI, 2244.

³⁾ Diese Berichte XX, 2942.

185°¹⁾ unter Gasentwicklung. Bei der Zersetzung durch Hitze bildete sich aus der Phenylhydrazinbrenztraubensäure, neben öligen Substanzen, die von uns aus Benzol- α -azopropionsäure dargestellte, schwach gelbe, krystallinische, bei 238° schmelzende Verbindung, von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_4$ (diese Berichte XX, 2943).

Beide Säuren zeigen mit concentrirter Schwefelsäure ein sehr charakteristisches Verhalten: sie lösen sich mit gelber Farbe in der kalten Säure auf; bald verwandelt sich die Farbe in ein tiefes Roth, und lässt man nun einen Tropfen von der ziemlich concentrirten rothen Lösung auf eine Porzellanschale fließen und athmet darauf, so schlägt die Färbung, indem die Säure Feuchtigkeit anzieht, allmählich in Blau um. Fischer und Jourdan geben den Schmelzpunkt des Aethyl-esters ihrer Säure zu 114—115° an; nach unserer Bestimmung schmilzt Benzol- α -azopropionsäureäthylester bei 117°.

Sollte sich bei weiterer Untersuchung, womit wir augenblicklich beschäftigt sind, diese merkwürdige Identität bestätigen, so hiesse es zunächst, zwischen den beiden aufgestellten Constitutionsformeln



entscheiden, welche sich zu einander wie die Formeln einer Isonitroso- und Nitrosoverbindung verhalten. Gründe für beide liessen sich uns schwer anführen.

Die Thatsache z. B., dass bei der Bildung des Esters aus Methyl-natracetessigester und Diazobenzolchlorid die Einführung der Diazo-gruppe nur unter gleichzeitiger Verdrängung des Natriums und der Acetylgruppe stattfindet, liesse sich vielleicht zu Gunsten der ersteren (Fischer-Jourdan'schen) Formel deuten, da bei dieser Reaction aus dem Methylacetessigester die zweiwerthige Gruppe $CH_3 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot COOC_2H_5$ zuerst entstehen konnte. Andererseits spräche die Rückbildung der Säure aus der Hydrazoverbindung durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferlösung (Fischer und Jourdan) eher für die Constitution einer Azoverbindung, wie in der zweiten Formel ausgedrückt ist.

¹⁾ Fischer und Jourdan geben (loc. cit.) den viel zu niedrigen Schmelzpunkt 169° an. Wir überzeugten uns deshalb durch die Analyse der Phenylhydrazinbrenztraubensäure, dass wir wirklich einen Körper von der besagten Zusammensetzung vor uns hatten. In unserer ersten Mittheilung ist übrigens der Schmelzpunkt der Benzol- α -azopropionsäure irrthümlich zu 182° statt zu 185° angegeben.

Wir werden versuchen, dieses Problem experimentell zu lösen.

Ebenso wollen wir die aus Brenztraubensäure und den Tolyldrazinen zu erhaltenden Säuren mit den von uns dargestellten Toluolazopropionsäuren vergleichen.

London, 2. December. Normal School of Science.

669. Arnold Reissert: Bemerkung.

(Eingegangen am 16. December.)

Die obige Abhandlung der HHrn. Japp und Klingemann veranlasst mich zu folgender Richtigstellung. Die genannten Autoren haben meine Notiz¹⁾ in dem Sinne verstanden, als ob ich die Existenz dreier isomerer α -Phenylhydrazidopropionsäuren annähme.

Ich bemerke dem gegenüber, dass mir eine solche Voraussetzung gänzlich fern gelegen hat. Ich habe lediglich constatirt, dass der indirecte Beweis, welchen ich für die symmetrische Constitution der Fischer-Jourdan'schen Säure früher erbracht hatte, durch die Entdeckung der Säure der HHrn. Japp und Klingemann hinfällig geworden war, da diese letztgenannte Säure in ihren Eigenschaften weder mit der von mir erhaltenen noch mit der Fischer-Jourdan'schen Substanz übereinstimmte. Trotzdem habe ich nicht daran gezweifelt, dass die nähere Untersuchung der Fischer-Jourdan'schen Säure ihre Identität mit einer der beiden andern Säuren ergeben werde, eine Voraussetzung, welche nunmehr eingetroffen ist.

670. M. Gottschalk: Einwirkung von Salpetersäure auf Pentamethylbenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.)

(Eingegangen am 24. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxydation des Pentamethylbenzols durch verdünnte Salpetersäure führt zu einer einzigen Monocarbonsäure und einem Gemenge mehrbasischer Säuren, die ich nicht von einander getrennt habe.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3110.