

	Berechnet	Gefunden	
		Jackson	Knorr u. Bülow
C	66.05	65.43	65.65 pCt.
H	6.42	6.31	6.63 »
N	12.84	12.92	— »

Versetzt man eine alkoholische Lösung des weissen Körpers mit Eisenchlorid, so erhält man einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper, der mit dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Benzoldisazoterephthalsäureäther identisch zu sein scheint. Eine wässrige Kupferacetatlösung giebt mit der Lösung des weissen Körpers in Alkohol die ebenfalls in der folgenden Abhandlung beschriebene bei 180° schmelzende Verbindung. Aeussere Verhältnisse nöthigten uns, die Arbeit an diesem Punkte abzubrechen.

#### 435. Adolf Baeyer und G. von Brüning: Ueber die Constitution der Phenylhydrazinverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 8. August.)

Bei der Wiederaufnahme der am Schlusse obiger Mittheilung beschriebenen Oxydationsversuche des weissen Körpers mit essigsaurem Kupfer begegneten wir zunächst der Schwierigkeit, dass die Producte der Reaction sich zwar im Aeusseren vollständig glichen, dabei aber bei den einzelnen Versuchen verschiedenen Schmelzpunkt und verschiedenes Verhalten gegen Brom zeigten. Nach dem in der obigen Abhandlung beschriebenen Verfahren erhielten wir in der Regel den Körper vom Schmelzpunkt 180°, sowie die Verhältnisse aber etwas anders gewählt wurden, bildeten sich ganz ähnliche Substanzen, deren Schmelzpunkte zwischen 155 und 180° lagen.

Schliesslich fanden wir nach zahlreichen Versuchen, dass hier eine ähnliche Umlagerung stattfindet, wie bei dem Uebergang der weissen Hydrazoverbindung in die gelbe, und dass der Körper vom Schmelzpunkt 155° der weissen, der vom Schmelzpunkt 180° der gelben Hydrazoverbindung entspricht.

Das Oxydationsproduct der weissen Hydrazoverbindung.  
Benzoldisazo-*d*<sup>2,9</sup>-Dihydroterephthalsäureäther.

Um die eben besprochene Umlagerung aus der Reihe der weissen in die der gelben Hydrazoverbindung zu verhindern, muss man das Wasser ausschliessen.

1 g der weissen Hydrazoverbindung wird in 15 ccm absoluten Alkohols in der Wärme gelöst und zu der siedenden Flüssigkeit eine heisse gesättigte und mit etwas Eisessig versetzte Lösung von 0.7 g neutralem Kupferacetat hinzugefügt. Filtrirt man nun die durch Ausscheidung von Kupferoxydul roth gewordene Flüssigkeit auf fein zerstoßenes Eis, so scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Nadeln ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol werden aus letzterem bräunliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $155^{\circ}$  erhalten. Die Analyse des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Körpers zeigt, dass der ursprüngliche von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{28}N_4O_4$  vier Atome Wasserstoff verloren hat, da die Zahlen auf die Formel  $C_{24}H_{24}N_4O_4$  stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	66.67	66.60 pCt.
H	5.56	5.81 »

Der Körper ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, in concentrirter Salzsäure mit rosa Farbe schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn ohne Veränderung mit rother Farbe auf.

Was die Constitution des ursprünglichen weissen Körpers betrifft, so steht derselbe zu dem Oxydationsproduct unzweifelhaft in der Beziehung wie Hydrazobenzol zu Azobenzol. Dafür spricht ferner der Umstand, dass dies Oxydationsproduct viel beständiger ist als die ursprüngliche Substanz, und ferner, dass es durch Reductionsmittel in die ursprüngliche Substanz zurückgeführt wird, worüber weiter unten nachzulesen ist. Bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Succinylbernsteinsäureäther entsteht also nicht ein Hydrazon sondern ein Hydrazin, und es muss sich das nach der heutigen Theorie als primäres Product gebildete Hydrazon umgelagert haben. Diese Umlagerung kann aber nur unter gleichzeitiger Bildung eines Derivates einer Dihydroterephthalsäure vor sich gehen, und es bleibt daher noch der Beweis zu führen, dass die durch Kupferacetat erhaltene Substanz noch 2 Wasserstoffatome verlieren und in ein Derivat der nicht hydrirten Terephthalsäure übergehen kann. Als geeignetes Mittel erschien hierzu die Einwirkung von Brom, durch welches Herrmann den Succinylbernsteinsäureäther in Dioxyterephthalsäureäther und Baeyer die Ammoniakverbindung des ersteren in den Diamidodihydroterephthalsäureäther übergeführt hat.

#### Benzoldisazoterephthalsäureäther.

Fügt man Brom zu der alkoholischen Lösung des bei  $155^{\circ}$  schmelzenden Benzoldisazodihydroterephthalsäureäthers, so bildet sich unter Bromwasserstoffabspaltung ein bromfreies in schönen Nadeln krystallisirendes Product, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol lange, seidenglänzende orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt  $126^{\circ}$  liefert.

Die Analyse stimmt auf die Formel  $C_{24}H_{22}N_4O_4$ , die bei  $155^\circ$  schmelzende Azoverbindung hat daher noch 2 Wasserstoffatome verloren.

	Berechnet	Gefunden	
C	66.98	66.6	66.82 pCt.
H	5.11	5.2	5.2 »

Der Körper löst sich in Alkohol etwas leichter, ist aber sonst äusserlich dem vorigen sehr ähnlich. Seine grosse Beständigkeit sowie seine Zusammensetzung beweisen unzweifelhaft, dass hier eine doppelte Benzolazoverbindung der Terephtalsäure vorliegt.

Benzoldisazoterephtalsäure.

Eine Substanz von der Zusammensetzung des eben beschriebenen Aethers muss gegen Alkalien sehr beständig und ohne weitere Veränderung verseifbar sein. Dies ist nun auch der Fall.

Versetzt man die alkoholische Lösung bis zur stark alkalischen Reaction mit alkoholischem Natron und kocht kurze Zeit, so hat vollständige Verseifung stattgefunden. Auf Zusatz einer Säure scheiden sich orangerothe Flocken aus, die aus einem Gemisch von gleichen Theilen Eisessig, Wasser und Alkohol umkrystallisirt, ebenso gefärbte Nadeln von einem sehr hohen Schmelzpunkt — über  $250^\circ$  — liefern. Die Säure löst sich in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht, aber nicht in Wasser. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{20}H_{14}N_4O_4$ .

	Berechnet	Gefunden	
C	64.16	64.28	64.14 pCt.
H	3.74	5.05	4.09 »

Das Silbersalz ist ein fein krystallinisches dunkelrothes Pulver von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{12}Ag_2N_4O_4$ ; ber. Ag 36.76 pCt.; gef. Ag I 34.38 pCt.; II 36.67 pCt.

Zum Schlusse dieses Abschnittes diene als Uebersicht folgende Zusammenstellung der abgekürzten Formeln, welche erst später ausführlich entwickelt werden können. Zum Vergleich mit den Phenylhydrazinverbindungen befindet sich in erster Linie die Formel des Succinylobernsteinsäureäthers:

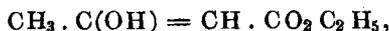
	Derivat.	Stammsubstanz.
$C_6H_4 < \begin{matrix} (CO_2 C_2 H_5)_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}$	. . . . . Dioxy	Dihydroterephtaläther
$C_6H_4 < \begin{matrix} (CO_2 C_2 H_5)_2 \\ (NH NH C_6 H_5)_2 \end{matrix}$	. . . . . Benzoldishydrazo	desgl.
$C_6H_4 < \begin{matrix} (CO_2 C_2 H_5)_2 \\ (N = N C_6 H_5)_2 \end{matrix}$	. . . . . Benzoldisazo	desgl.
$C_6H_2 < \begin{matrix} (CO_2 C_2 H_5)_2 \\ (N = N C_6 H_5)_2 \end{matrix}$	. . . . . Benzoldisazo	Terephtaläther.



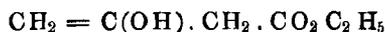
Wenn die Hydrazongruppe in die Hydrazogruppe übergeht, muss ein Atom Wasserstoff von einem benachbarten Kohlenstoff zum Stickstoff wandern, wodurch zu gleicher Zeit eine doppelte Bindung zwischen diesem Kohlenstoffatom und dem, an welchem der Stickstoff befindlich ist, zu Stande kommt. Wenn nun alle am Hexamethylenring befindlichen Wasserstoffatome eine gleiche Beweglichkeit besitzen, so wird diese Wasserstoffwanderung in drei verschiedenen Weisen möglich sein, die ebenso zur Bildung dreier in verschiedener Stellung befindlichen Paare doppelter Bindungen führen, nämlich <sup>1)</sup>:  $\Delta^{2,5}$ ,  $\Delta^{3,5}$  und  $\Delta^{1,4}$ .

Hiernach ist die Existenz von drei verschiedenen stellungsisomeren Benzoldisylhydrazodihydroterephthalsäuren zu erwarten, und ausserdem von einer vierten durch maleinoide oder fumaroide Isomerie bedingten, abgeleitet von der  $\Delta^{2,5}$ -Form. Nun sind bisher aber nur zwei Isomere aufgefunden worden, die ein Verhältniss zu einander zeigen, wie die fumaroide  $\Delta^{2,5}$ - und die  $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure. Es mag daher gestattet sein, dem weissen und dem gelben Körper diese Formeln zuzuschreiben und es der Zukunft zu überlassen, ob einmal die der  $\Delta^{1,5}$ -Stellung oder der geometrisch isomeren  $\Delta^{2,5}$  entsprechende Substanz aufgefunden wird, da vorläufig wenigstens diese Frage kein erhebliches Interesse in Anspruch nimmt.

Wenn man die Entstehung der beiden isomeren Hydrazoverbindungen aus dem Hydrazon betrachtet, so wird man zu der weiteren Frage geführt, ob nicht auch mindestens zwei stellungsisomere Succinylobernsteinsäureäther existiren, die auf dieselbe Weise von dem Diketoexamethylen dicarbonsäureäther abgeleitet werden können. Diese Art der Isomerie wäre eine durchaus andere, wie die, welche Hantzsch und Herrmann <sup>2)</sup> angenommen haben. Wir sind aber nicht geneigt, die Verschiedenheiten, welche man beim Succinylobernsteinsäureäther beobachtet hat, anderen als physikalischen Ursachen zuzuschreiben, und zwar aus folgenden Gründen. Der  $\beta$ -Ketosauerstoff wirkt bekanntlich in hohem Grade beweglich machend auf den Wasserstoff der mit Carbäthoxyl verbundenen Methylengruppe. Wenn man daher annähme, dass bei der Umlagerung des Succinylobernsteinsäureäthers aus der Ketonform in die Hydroxylform der zur Bildung des Hydroxyls nöthige Wasserstoff nicht von dem  $\alpha$ -, sondern von dem  $\gamma$ -Kohlenstoff genommen würde, so hiesse das ebensoviel, als wenn der Acetessigäther nicht folgende Umlagerung



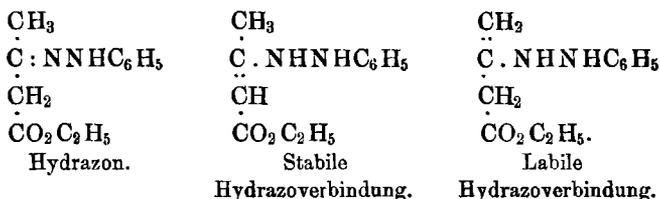
sondern diese



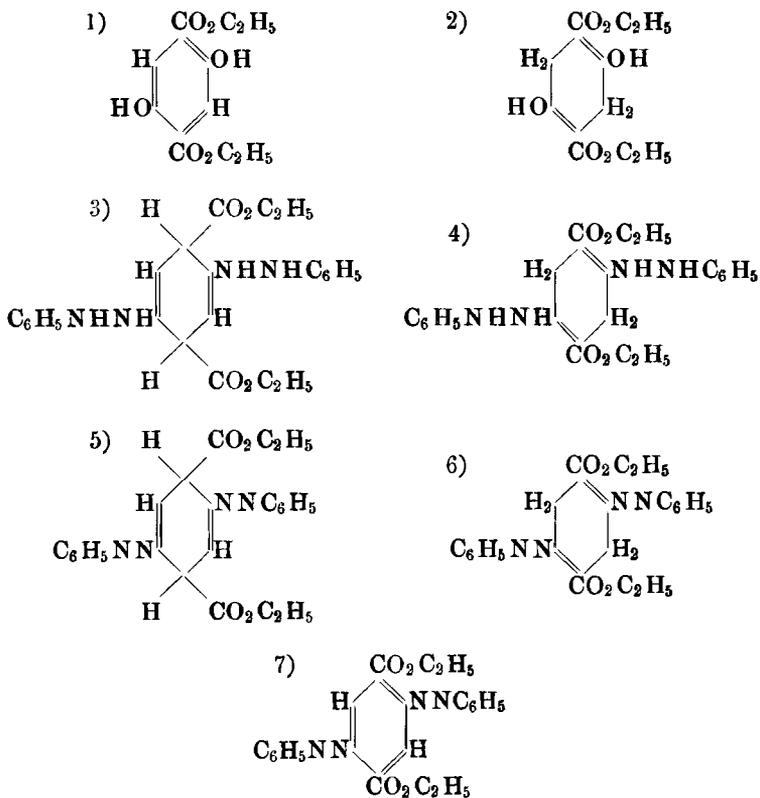
<sup>1)</sup> Wegen der Bezeichnung vergl. Ann. Chem. Pharm. 245, 112.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2801.

erlitt, was bei dem Stande unserer Kenntnisse ziemlich unwahrscheinlich ist. Bei der Hydrazonverbindung sind die Verhältnisse vermuthlich deshalb anders, weil der Stickstoff die Wasserstoffatome des  $\alpha$ -Kohlenstoffs nicht in demselben Grade beweglich macht, so dass die Wanderung des Wasserstoffs von beiden Seiten her möglich wird. Die am Succinylobernsteinsäureäther beobachteten Erscheinungen würden, übertragen auf den Acetessigäther, zu folgenden Umlagerungen führen:



Nach diesen Betrachtungen gelangen wir daher zu folgenden Formeln des Succinylobernsteinsäureäthers und seiner Phenylhydrazinderivate:



1. *p*-Dioxyterephthalsäureäther.
2. Succinylobernsteinsäureäther.
3. Labiler Benzoldishydrazo- $\Delta^{2,5}$ -Dihydroterephthalsäureäther.
4. Stabiler Benzoldishydrazo- $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäureäther.
5. Benzoldisazo- $\Delta^{2,5}$ -Dihydroterephthalsäureäther.
6. Benzoldisazo- $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäureäther.
7. Benzoldisazoterephthalsäureäther.

#### Benzoldisazo- $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäureäther.

Wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des gelben Körpers von Knorr und Bülow muss bei der Oxydation mit Kupferacetat sehr viel länger gekocht werden, wie bei Anwendung des weissen Isomeren, im übrigen können dieselben Mengenverhältnisse eingehalten werden. Nach  $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen wurde die Flüssigkeit mit  $\frac{1}{10}$  Theil Wasser versetzt, worauf sich kleine feine Nadeln abschieden, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol feine hellgelbe Nadeln lieferten. Dieser Körper unterscheidet sich nicht nur durch seine hellere Farbe und den höheren Schmelzpunkt  $180^{\circ}$  gegenüber  $155^{\circ}$ , sondern auch durch seine geringere Löslichkeit von dem  $\Delta^{2,5}$  Isomeren. Er ist identisch mit dem in der vorigen Abhandlung erwähnten Oxydationsproduct, welches erhalten wird, wenn man die alkoholische Lösung des weissen Körpers mit einer wässrigen Lösung von Kupferacetat behandelt. Es findet dabei also neben der Oxydation eine Umlagerung statt.

So erklärt sich auch der Umstand, dass wir anfangs immer Oxydationsproducte von Schmelzpunkten auffanden, die zwischen  $155^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  lagen. Es hatte immer eine theilweise Umlagerung stattgefunden. Der reine Körper hat die Zusammensetzung  $C_{24}H_{24}N_4O_4$ :

	Berechnet	Gefunden von Jackson			
C	66.67	66.25	66.51	—	pCt.
H	5.56	5.61	5.75	—	»
N	12.96	—	—	13.13	»

Von Salzsäure wird der Körper ebenso wie der isomere mit rosa Farbe aufgenommen.

Von besonderer Wichtigkeit war die Ueberführung dieses Körpers in ein Benzolderivat, weil dasselbe identisch mit dem aus dem Isomeren erhaltenen sein muss, wenn die Theorie richtig ist. Dies ist nun auch thatsächlich der Fall. Die Einwirkung des Broms verläuft indessen etwas anders. Bei dem Zusatz von Brom zur Chloroformlösung des Körpers schlägt die Farbe von Braun in Roth um und es scheiden sich bromhaltige Krystalle vom Schmelzpunkt  $253$ — $254^{\circ}$  und von ähnlichem Aussehen wie die ursprüngliche Substanz aus. Als jedoch der Kunstgriff angewendet wurde, der es Baeyer möglich

gemacht hatte, das Ammoniakderivat des Succinylobernsteinsäureäthers in den Diamidoterephtalsäureäther zu verwandeln, als Brom zu einer Lösung der Substanz in concentrirter Schwefelsäure gegeben wurde, erhielten wir sofort die bekannten schönen rothen Nadeln des bei 126° schmelzenden Benzoldisazoterephtalsäureäthers.

#### Reduction der isomeren Benzoldisazodihydrotereptalsäureäther.

Wenn das Oxydationsproduct des weissen Körpers zu letzterem im Verhältniss wie Azobenzol zu Hydrazobenzol steht, so muss umgekehrt die Azoverbindung durch Reduction in die Hydrazoverbindung zurückverwandelt werden können. Nun wurde aber bei der Reduction des Oxydationsproductes des weissen Körpers niemals der letztere zurückerhalten, sondern immer nur der gelbe von Knorr und Bülow. Nach den obigen Auseinandersetzungen ist dies jetzt leicht verständlich, da bei der Reduction zugleich auch immer eine Umlagerung in die stabile Form des Hydrazokörpers stattfindet. Das Oxydationsproduct des gelben Körpers lieferte bei der Reduction, wie zu erwarten war, den Körper von Knorr und Bülow zurück.

Die obigen Untersuchungen bieten einen interessanten Beitrag für die Lehre von dem Zusammenhange zwischen Farbe und Constitution. Man ersieht daraus, dass so kleine Differenzen wie die Stellungsverschiedenheiten der doppelten Bindungen einen Körper bald weiss, bald gelb erscheinen lassen. Ferner wird dadurch die Constitution der von Baeyer aus Ammoniak und Succinylobernsteinsäureäther erhaltenen Substanz bestimmt. Dieselbe kann nicht eine Imidoverbindung, sondern muss die Diamidoverbindung eines Dihydrotereptalsäureäthers sein und zwar des 1<sup>1</sup>,<sup>4</sup>, da der Körper intensiv gelb gefärbt ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach existirt davon noch eine weisse labile Modification, die aber noch nicht dargestellt ist.

Schliesslich bemerken wir, dass wir noch mit der Untersuchung der Phenylhydrazinverbindung des Diketoexamethylens aus Succinylobernsteinsäure von Baeyer und Noyes beschäftigt sind, welche sehr auffallende Eigenschaften besitzt.