

schön blauer Farbe aufgenommen wird, welche durch Wasser in Roth übergeht. Auf Wunsch des Hrn. Bamberger, welcher uns soeben mittheilt, diesen Körper ebenfalls und zwar aus Aceton erhalten zu haben, verzichten wir auf die weitere Untersuchung desselben.

532. Eug. Bamberger: Ueber das symmetrische Bisphenyl-hydrazon des Mesoxalaldehyds.

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

(Eingegangen am 29. October.)

Die Herren Japp und Klingemann¹⁾ haben eine vortreffliche Darstellungsmethode des von Victor v. Richter und Münzer²⁾ entdeckten Benzolazoacetons aufgefunden, welche in der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf freie Acetessigsäure besteht. Zugleich haben sie in aller Strenge den Nachweis geführt, dass jenes Keton das Hydrazon des Brenztraubenaldehyds darstellt, also durch die Formel $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}(\text{N}_2\text{H C}_6\text{H}_5)$ wiederzugeben ist. Sie vertauschten auch den Namen der Entdecker mit der rationelleren Bezeichnung »Brenztraubenaldehydrazon«.

Ich habe mich — genau der Vorschrift von Japp und Klingemann folgend — von der Zweckmässigkeit ihrer Methode überzeugt, indess bei dieser Gelegenheit beobachtet, dass das Brenztraubenaldehydrazon nicht das einzige Product jener Reaction ist. Als Begleiter desselben trifft man eine zweite Substanz, welche — bezogen auf die Menge des Acetessigäthers — in einer Quantität von wenigstens zwei bis drei Procent entsteht und auf folgende Weise isolirt werden kann.

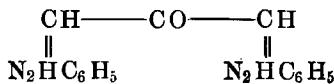
Das beim Vermischen von Acetessigsäure, Diazobenzolchlorid und Natriumacetat ausfallende Brenztraubenaldehydrazon erscheint aus Benzol krystallisiert in stark glänzenden Prismen, welche statt der dem reinen Keton eigenen gelben Lederfarbe eine orangerothe Nuance zeigen; dieselbe wird durch jene zweite in den Benzolmutterlaugen verbleibende Substanz verursacht. Lässt man nämlich das Filtrat verdunsten, so hinterbleibt ein schwarzer, fadenziehender Theer, welcher nur einige Zeit auf porösem Porzellan zu verweilen braucht,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 217.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1928.

um sich in dunkelgranatrothe, fast harzfreie Krystallnadeln zu verwandeln. Darauf folgendes Decken mit etwas Alkohol, Absaugen auf der Strahlpumpe und zum Schluss ein- oder zweimalige Krystallisation aus kochendem Alkohol genügt, um jenem Nebenproduct des Brenztraubenaldehydrazons die Form herrlich rubinrother, diamantglänzender feiner Prismen von intensiv stahlblauem, metallischem Reflex zu geben. Sie schmelzen bei $134 - 135^\circ$, also 15° niedriger als das Brenztraubenaldehydron und lösen sich in concentrirten Mineralsäuren mit violetter, in organischen Solventien mit dunkelrother Farbe auf.

Dieser Körper ist nun identisch mit derjenigen Substanz, welche ich kürzlich als Product der Einwirkung von Diazobenzol auf Aceton in Gemeinschaft mit Hrn. Wulz kennen gelehrt habe¹⁾. Die Constitution, die ich dort als wahrscheinlich bezeichnet habe, darf heute als festgestellt gelten²⁾: Die Substanz ist, wie es die Formel



erkennen lässt, das symmetrische Doppelhydrazon des noch unbekannten Mesoxalaldehyds³⁾.

Als analytische Bestätigung der Identität beider Körper sei folgende Stickstoffbestimmung angeführt:

0.1882 g Substanz gaben 35.6 ccm Stickstoff; Barom. = 709 mm; temp. 10°.

Ber. für $\text{G}_5\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	Gef.
N 21.05 pCt.	21.10 pCt.

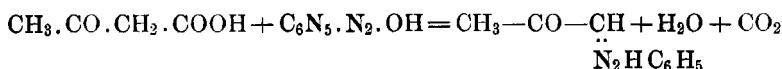
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2793.

²⁾ Den Beweis, sowie überhaupt eingehendere Untersuchungen, werde ich später zusammen mit Hrn. Dr. Lorenzen mittheilen.

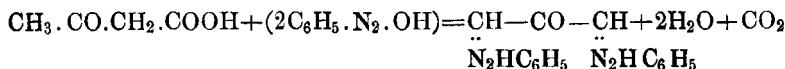
³⁾ Die HHrn. Japp und Klingemann haben bei der Analyse zweier Homologen des Brenztraubenaldehydrazons (aus alkylirten Acetessigsäuren + Diazobenzol dargestellt) jedesmal ein Deficit im Wasserstoffgehalt beobachtet. Sie glauben, dass dasselbe auf Beimengung von Brenztraubenaldehydrazon zurückzuführen sei, welcher aus Acetessigsäure und Diazobenzol gebildet sein muss. Diese Acetessigsäure sei aus ihrem Ester entstanden, der das Ausgangsmaterial (die alkylirten Acetessigester) verunreinigt habe. Mir ist es wahrscheinlicher, dass ihren Monohydrazenen geringe Mengen von Bishydrazenen, welche dem oben von mir beschriebenen entsprechen und jedenfalls bei den Versuchen der genannten Forscher accessoriisch gebildet werden, beigemengt waren; diese würden ebenfalls den Wasserstoffgehalt herabdrücken. Stickstoffbestimmungen, welche in der Abhandlung von Japp und Klingemann gerade in den fraglichen Fällen fehlen, würden wohl über die Ursache des Wasserstoffdeficits Aufschluss gegeben haben.

Bei der Wechselwirkung zwischen Diazosalzen und Acetessigsäure spielen sich also unter den von Japp und Klingemann gewählten Bedingungen — äquimolare Mischungsverhältniss und Gegenwart überschüssiger Essigsäure — zwei Reactionen ab, die erste weitaus überwiegend, die zweite nur accessorisch:

I.



II.



Man durfte voraussetzen, dass die Nebenreaction zur Hauptreaction wird, wenn man der Acetessigsäure von vornherein statt eines Moleküls Diazobenzol deren zwei zur Einwirkung darbot. In der That scheint dann auch ein wenig mehr des Bishydrazons zu entstehen, allein im Wesentlichen bleibt der Reactionsverlauf der gleiche¹⁾. Sorgt man indess dafür, dass sich der Process bei Gegenwart von viel überschüssigem Alkali vollzieht, so entsteht vorwiegend das Mesoxalaldehydbishydrazon und es ist fraglich, ob sich unter diesen Umständen überhaupt etwas von dem zweiten Körper bildet. Um das Bishydrazon schnell und mühelos darzustellen, verfährt man daher auf folgende Weise:

65 g Acetessigäther (1 Mol.) werden in 30 g Kali und 1120 g Wasser gelöst; nach 24 stündigem Stehen säuert man an und versetzt die nun freie Acetessigsäure enthaltende Flüssigkeit mit einer aus 93 g Anilin (2 Mol.) bereiteten Diazobenzolchloridlösung. Lässt man die eiskalte Mischung sofort zu einem grossen Ueberschuss durch Eisstückchen gekühlter, 20 pCt. Natronlauge fliessen, so färbt sich die Lösung tief purpurrot und das Doppelhydrazon scheidet sich in grossen, grün metallisch schillernden, schwarzen Pechklumpen ab, welche — durch eingeschlossene Gase blasig aufgetrieben — auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen und leicht herausgefischt werden können. Während der Operation findet auch bei sorgfältigster Kühlung geringe Gasentwicklung statt. Man knetet die fadenziehenden Pechmassen wiederholt mit Eiswasser durch — die Hände werden

¹⁾ Die Trennung des Monohydrazons vom Bishydrazon gestaltet sich dadurch ziemlich einfach, dass sich jenes in kaltem Alkohol leicht, in kaltem Benzol aber schwer löst, während es bei diesem gerade umgekehrt ist. Nachdem das Monohydrazon durch Krystallisation aus kochendem Benzol grösstentheils entfernt ist, braucht man die Mutterlauge nur einzudampfen und den Rückstand einige Male aus siedendem Sprit umzukristallisiren, um das Bishydrazon rein zu erhalten.

dabei kaum beschmutzt, weil das Harz nicht anhaftet — drückt das Waschwasser aus und wäscht den Rückstand schliesslich mit Aether. Dieser nimmt alle harzigen Bestandtheile, allerdings auch beträchtliche Mengen des Bishydrazons auf und das letztere hinterbleibt als dunkelrother Krystallbrei, welcher in der Regel nur einmaligen Umkrystallisirens aus kochendem Alkohol bedarf, um sich in diamantglänzende, rubinrothe, stahlblau schimmernde Prismen vom constanten Schmelzpunkt 134—135°¹⁾ zu verwandeln.

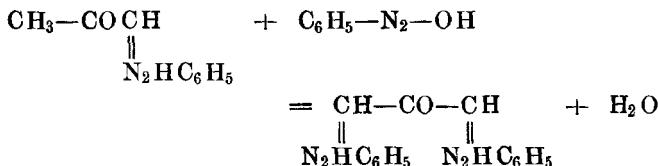
Ein auf diesem Wege hergestelltes Präparat ergab folgende analytische Zahlen:

0.1645 g — bei 100° getrocknet — lieferten 0.4090 g Kohlensäure und und 0.0793 g Wasser.

0.1108 g — bei 100° getrocknet — lieferten 21.5 ccm Stickstoff bei Barom. = 707 mm und Temp. = 13°.

Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O	Gefunden
C 67.67	67.81 pCt.
H 5.26	5.35 »
N 21.05	21.30 »

Um die Beziehungen, welche sich in den Namen Brenztraubenaldehydrazon und Mesoxalaldehydbisphenylhydrazon ausdrücken, experimentell noch schärfer hervortreten zu lassen, war die Umwandlung der einen Substanz in die andere erforderlich; es galt, den der Gleichung



entsprechenden Process zu verwirklichen. Dies gelingt auf folgende Weise:

4 g Brenztraubenaldehydrazon (1 Molekül) werden in alkoholischer Lösung mit einer aus 2.3 g Anilin (1 Molekül) bereiteten, concentrirten Diazolösung versetzt und sofort in gut gekühlte, mit etwa dem gleichen Volum Alkohol verdünnte zwanzigprocentige Natronlauge gegossen. Die Lösung färbt sich dunkelroth, fast schwarz und setzt das Bishydrazon des Mesoxalaldehyds auf Zusatz hinreichender Mengen Eiswasser in krystallinischen, dunkelrothen Flocken ab, welche ein- oder zweimal aus kochendem Alkohol krystallisiert, alle Eigenschaften der chemisch reinen Substanz zeigen. Der Stickstoffgehalt derselben betrug 21.05 pCt.; der berechnete Werth ist 21.05.

¹⁾ Welcher Art die in der alkalischen Lösung befindlichen Substanzen von saurem Charakter sind, ist bisher nicht festgestellt worden.

In allen diesen Fällen wirkt das Diazobenzol — wie schon häufiger beobachtet — analog der salpetrigen Säure, indem es im Sinne eines Nitrosoanilins, $C_6H_5-NH-NO$, reagirt.

Die Ausdehnung der hier mitgetheilten Untersuchungen auf alkylirte und acylirte Acetessigsäuren — ich bin gerade damit beschäftigt — wird wahrscheinlich zu Doppelhydrazenen der Aldehyde,

$X-CO-CO-CO \cdot H$ resp. $X-CO-CO-CO-COH$,
führen.

Hrn. Dr. Lorenzen, welcher die Güte hatte, die vorstehend mitgetheilten Analysen auszuführen, spreche ich meinen herzlichen Dank aus.

Neben dem Bishydrazon des Mesoxalaldehyds entsteht in geringer Menge unter noch näher festzustellenden Bedingungen eine in Alkohol schwerer lösliche, in prachtvollen schwarzrothen, atlasglänzenden Blättchen (Schmelzpunkt etwa 160°) krystallisirende Substanz, welche sich mit grünblauer, auf Zusatz von etwas Wasser in Roth umschlagende Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst. Def Zufall wollte, dass dieselbe Substanz am selben Tage im selben Institut von Hrn. v. Pechmann aus Acetondicarbonsäure erhalten wurde, ohne dass wir von unseren Untersuchungen gegenseitig Kenntniss hatten. Im Einverständniss mit Hrn. v. Pechmann werde ich das Studium dieses Körpers (in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Lorenzen) fortsetzen.

533. O. Allendorff: Ueber die Oxime der Opian- und der Phtalaldehydsäure.

(Eingegangen am 29. October.)

Bei der Abfassung meiner Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand (diese Berichte XXIV, 2346) war es mir entgangen, dass es W. H. Perkin jun. gelungen ist, auch von der Opiansäure deren bisher fehlendes eigentliches Oxim darzustellen, wie er gelegentlich einer Untersuchung über Berberin (Journ. of the Chem. Soc. 57, 1069) erwähnt. Demnach sind jetzt bei der Phtalaldehydsäure und der correspondirenden Opiansäure, sowie der mit der letzteren isomeren, von Perkin entdeckten Pseudoopiansäure folgende Parallelreihen von Oximen und deren Anhydroproducten bekannt: