

118. L. Claisen: Zur Kenntniss der gemischten (fettaromatischen) Azoverbindungen.

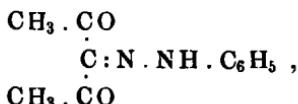
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Als Richard Meyer<sup>1)</sup> vor etwa 4 Jahren den wichtigen Nachweis erbrachte, dass die »Benzolazomalonsäure« identisch sei mit dem Phenylhydrazon der Mesoxalsäure, als kurz nachher Japp und Klingemann<sup>2)</sup> das sogenannte Benzolazoaceton als das Phenylhydrazon des Brenztraubenaldehyds charakterisirten, glaubte man entsprechende Formeln überhaupt den zahlreichen Benzolazoverbindungen beilegen zu sollen, welche entstehen, wenn man Diazosalze auf die Natriumsalze solcher Körper einwirken lässt, welche die Atomgruppierung  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  enthalten. Dieser, wie sich später herausstellte, zu weit gehenden Verallgemeinerung habe ich zuerst durch eine Arbeit widersprochen, welche ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit meinem leider zu früh verstorbenen Freunde C. Beyer<sup>3)</sup> ausführte und in welcher gezeigt wurde, dass die Benzolazoderivate der 1.3-Diketone und der sogenannten 1.3-Ketoaldehyde den Charakter ächter Azoverbindungen besitzen. Dies glaubten wir schliessen zu sollen aus dem Verhalten dieser Körper gegen Alkalien, worin sie sich unter Bildung beständiger Salze leicht auflösen; eine weitere Stütze dieser Auffassung ergab sich aus der Einwirkung des Phenylhydrazins, wobei Benzolazoabkömmlinge von Phenylpyrazolen gewonnen wurden. Beide Reactionen sind leicht verständlich, wenn man beispielsweise dem Benzolazo-Acetylaceton die Formel:



zuertheilt, während die Hydrazonformel:



weder die Alkalilöslichkeit noch das Verhalten gegen Phenylhydrazin befriedigend erklärt. Die Richtigkeit der damaligen Darlegungen ist

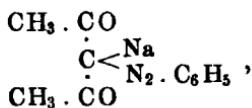
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 118.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 190.

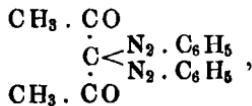
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 1687.

noch nenerdings von v. Pechmann<sup>1)</sup> anerkannt worden, welcher gelegentlich einer interessanten Arbeit über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetondicarbonsäure sich dahin ausspricht, dass die Wechselwirkung zwischen Diazobenzol und den Körpern mit der Atomgruppierung  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  verschieden verlaufen könne und dass man bis auf Weiteres in jedem Falle untersuchen müsse, ob eine Azoverbindung oder ein Hydrazon entstanden sei.

Giebt man dem Natriumsalz des Benzolazoacetylacetons die Formel:



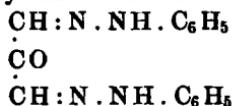
so sollte dasselbe im Stande sein, nochmals mit Diazobenzolchlorid zu reagiren und eine Disazoverbindung:



zu liefern. In Gemeinschaft mit Hrn. Nizze habe ich daher diese Reaction studirt und gefunden, dass in der That Diazobenzolchlorid leicht auf die alkalische Lösung des Acetylacetonazobenzols einwirkt, aber nicht unter Bildung des erwarteten Acetylaceton-Disazobenzols. Die Reaction geht vielmehr einen Schritt weiter, indem eine der beiden Acetylgruppen abgespalten und ein Körper erzeugt wird, der der Analyse gemäss die Zusammensetzung eines Acetondisazo-benzols,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}(\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , besitzt.

Ganz entsprechende Resultate ergab die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Natriumsalz des von C. Beyer und mir früher dargestellten Benzolazo-Acetessigaldehyds; unter Abspaltung von Ameisensäure wurde dieselbe Verbindung,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}(\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , wie im vorigen Falle erhalten.

Körper von der empirischen Zusammensetzung eines Aceton-disazobenzols sind nun vor Kurzem fast gleichzeitig von Bamberger<sup>2)</sup> und v. Pechmann<sup>3)</sup> dargestellt worden. Der erstere liess Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung auf Aceton, Acetessigsäure und Benzolazoaceton einwirken und gewann so ein Product, das er als das Doppelhydrazon des Mesoxalaldehyds anspricht:

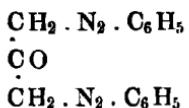


<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3256.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 2793 u. 3260.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 3255.

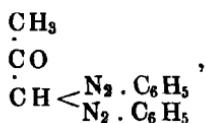
Verschieden davon ist die Verbindung, welche v. Pechmann aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzolchlorid erhielt, und welche nach ihm ein wirkliches und zwar symmetrisches Acetondisazobenzol:



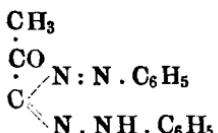
darstellt.

Von diesen beiden Verbindungen ist nun die Bamberger'sche offenbar mit der meinigen identisch. Letztere schmilzt bei 134—135° und krystallisiert in schönen glänzenden Prismen, welche die eigen-thümliche dunkelrote Färbung der festen Chromsäure und auch denselben violetten Reflex wie diese besitzen. In concentrirten Mineralsäuren löst sie sich mit prachtvoll dunkelvioletter Farbe. Sie besitzt nur schwach saure Eigenschaften; das Natriumsalz, nur in der fast schwarzrothen alkoholischen Lösung beständig, wird schon durch Zufügen von Wasser dissociirt.

Wenn nicht Bamberger angäbe, bereits den sicheren Beweis dafür in Händen zu haben, dass der Körper das Bisphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds sei, würde ich geschlossen haben, dass hier das unsymmetrische Acetondisazobenzol:



oder das tautomere Benzolazo-Phenylhydrazon:



vorläge. Und zwar aus dem Grunde, weil der Eintritt des zweiten Benzolazo- resp. Phenylhydrazonrestes in den beiden von mir studirten Fällen zugleich mit der Abstossung der Acetyl- resp. Formylgruppe verbunden ist; es liegt ja doch am nächsten anzunehmen, dass der neue Rest die Stelle des austretenden einnimmt. Indess werde ich mich von Bamberger gern über die Unzulässigkeit dieser von mir vorgeschlagenen Formel belehren lassen und sehe seinen weiteren Veröffentlichungen über diesen Gegenstand mit Interesse entgegen.