

2 g Phenylazoäthyl (frisch im Vacuum destillirt, Sdp. 62—65° bei 10—12 mm Druck) wurden mit einer aus 0.5 g Natrium und 20 ccm absolutem Alkohol hergestellten Aethylatlösung vermischt, drei Minuten auf siedendem Wasserbade belassen, abgekühlt und dann in 50 ccm Eiswasser gegossen. Dabei schieden sich schwach gelbliche Krystallflocken neben vereinzelt, dünnen, glänzenden Blättchen ab — insgesamt 0.7 g; aus dem Filtrat krystallisirten beim Stehen weitere, aber etwas verharzte Mengen der nämlichen Substanz. Das zuerst abgeschiedene Präparat schmolz, auf Thon getrocknet, unmittelbar bei 92—95°, nach dreistündigem Liegen bei 98—100°. Dasselbe Verhalten zeigte eine zum Vergleich hergestellte und aus 75-procentigem Alkohol umkrystallisirte¹⁾ Probe von Acetaldehydphenylhydrazon. Auch beim Umkrystallisiren aus Ligroin verhielten sich beide Präparate gleich: sie krystallisirten beim Erkalten in weissen, atlasglänzenden Blättchen, die sofort abgepresst bei 91—95°, nach fünfzehnstündigem Aufbewahren im Vacuum über Schwefelsäure bei 85—90° und nach sechsstündigem Liegen an der Luft bei 62—64° schmolzen. Offenbar handelt es sich hier um die Umwandlung der α - in die β -Form.

Analyse des aus Phenylazoäthyl und Natriumäthylat dargestellten Hydrazons:

0.0505 g Sbst.: 9.4 ccm N (16°, 729 mm).

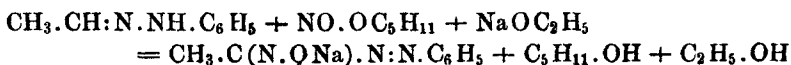
$C_8H_{10}N_2$. Ber. N 20.89. Gef. N 20.76.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.

11. Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel: Studien über Nitrosirung, Oximirung und Nitrirung von Aldehydrazonen.

(Eingegangen am 12. December 1902.)

Die in der voranstehenden Abhandlung mitgetheilten Ergebnisse einer Untersuchung über das Phenylazoäthyl haben den Anstoss gegeben, das Verhalten des Acetaldehydphenylhydrazons gegen Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat zu studiren. Wir fanden, dass unter diesen Umständen eine Oximirung des Hydrazons im Sinne der Gleichung:



stattfindet; denn das aus seinem Natriumsalz in Freiheit gesetzte Reactionsproduct erwies sich als identisch mit dem unlängst beschriebenen

¹⁾ nachdem sie eine Woche aufbewahrt war.

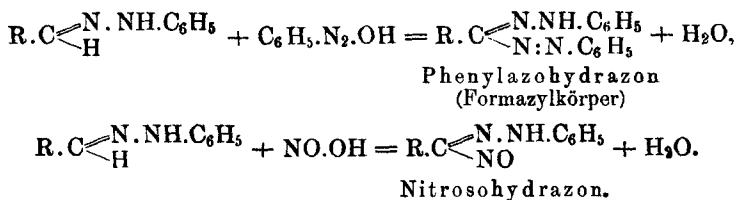
Phenylazoacetaldoxim¹⁾, dessen Structurformel $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NOH}).\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ auf mehrfacher experimenteller Unterlage ruht²⁾. Die Uebertragung der Reaction vom Acetaldehydrazon auf zahlreiche andere Hydrazone überzeigte uns sehr bald von der allgemeinen Anwendbarkeit der Methode und lehrte zugleich, dass es im Interesse befriedigender Ausbeute bisweilen rathsam ist, das anfangs ausschliesslich benutzte Natriumäthylat durch Pyridin zu ersetzen. Auf diesem Wege sind die (auch auf andere Weise³⁾ darstellbaren) Arylazoaldoxime leicht zugängliche Substanzen.

Wie man aus der Gegenüberstellung der Formeln sieht:



besitzen Arylazoaldoxime und Formazylverbindungen gleichartige Structur; an Stelle des Oximradicals bei der einen Körperklasse befindet sich bei der anderen die Hydrazongruppe. Es drängte sich daher die Frage auf, ob diese Analogie nicht auch für die Art der Entstehung gilt, mit anderen Worten, ob nicht auch bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aldehydrazone (gerade wie bei der des Diazobenzols) zunächst das Methinwasserstoffatom ersetzt wird, ob also nicht als *unmittelbare* Reactionsproducte Nitrosoaldehydrazone $\text{R.C}(\text{NO}):\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$ entstehen, welche sich erst nachträglich unter dem Einfluss des anwesenden Äethylats oder Pyridins in die Arylazoaldoxime umlagern.

Das Ergebniss zahlreicher Versuche berechtigt uns, diese Frage mit Bestimmtheit zu bejahen. Ueberlässt man die Aldehydrazone der Einwirkung des Amylnitrits (oder auch der salpetrigen Säure) *bei Abwesenheit eines alkalischen Agens*, so entstehen⁴⁾ an Stelle der Arylazoaldoxime deren Isomere, die Nitrosoaldehydrazone, indem sich ein der Formazylsynthese genau analoger Vorgang abspielt:



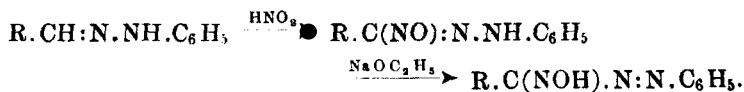
Unter der Einwirkung alkalischer Agentien (Äethylat oder Pyridin) oder auch unter Umständen spontan lagern sich die Nitrosoal-

¹⁾ Diese Berichte 35, 70 [1902]; siehe auch *ibid.* S. 757.

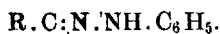
²⁾ Diese Berichte 35, 1897 [1902]. ³⁾ *ibid.* 35, 57, 756, 1089 [1902].

⁴⁾ Ueber einen Ausnahmefall siehe die folgende Mittheilung. Wir beabsichtigen, die analoge Reaction bei den Aldoximen zu versuchen.

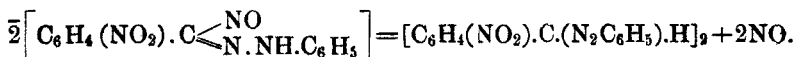
dehydrazone — bisweilen quantitativ — zu den Arylazoaldoximen um, deren Entstehungsmechanismus durch diese Beobachtung im Sinne der oben ausgesprochenen Vermuthung klargelegt ist:



Beide Körperklassen — die Nitrosoaldehydrazone und die Arylazoaldoxime — stehen also nicht, wie man nach den Erfahrungen der Formazylchemie¹⁾ hätte vermuthen können, im Verhältniss der Tautomerie, sondern in dem der Isomerie; die nichtsauren Nitrosoaldehydrazone lassen sich in die alkalilöslichen Arylazoaldoxime umlagern, der umgekehrte Vorgang findet nicht statt. Die Arylazoaldoxime sind ganz beständige, die Nitrosohydrazone dagegen sehr leicht veränderliche, in der Mehrzahl der Fälle selbst bei Anwendung kalter Lösungsmittel nicht ohne Zersetzung umkrystallisirbare, bisweilen überhaupt nicht isolirbare Substanzen. Ihre Angreifbarkeit beruht auf der geringen Haftenergie der Nitrosogruppe, welche sich bereits bei der Einwirkung siedenden Aethers in Form von *Stickoxyd* löst unter Zurücklassung des Molekülrestes



Dieses Radical vereinigt sich dann mit sich selbst — oft in sehr manigfaltiger Weise, sodass verschiedene Isomere von der Formel $[\text{R.C.}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5).\text{H}]_2$ entstehen; beim Siedenlassen einer ätherischen Lösung von Nitroso-*m*-nitrobenzaldehydrazon erhält man beispielsweise nicht weniger als vier Isomere²⁾, alle im Sinne der Gleichung entstehend:



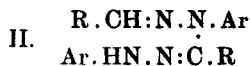
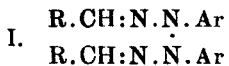
Wie für die Arylazoaldoxime die Abspaltbarkeit von Hydroxylamin, so ist für ihre Isomeren, die Nitrosoaldehydrazone, die Abspaltbarkeit von Stickoxyd charakteristisch. Sie geben daher ausnahmslos die Liebermann'sche Reaction.

Die Auffindung der Nitrosohydrazone beansprucht im Uebrigen noch einiges Interesse, indem sie auf eine schon länger bekannte Thatsache ein aufklärendes Licht wirft, nämlich auf die durch v. Pechmann und durch Minunni festgestellte Oxydirbarkeit der

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 28, 2362 [1895].

²⁾ Vgl. unsere Abhandlung: Ueber das nitrosirte *m*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon (im gleichen Heft dieser Berichte, S. 92).

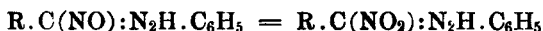
Aldehydphenylhydrazone durch Amylnitrit zu Tetrazonen (I) und Dehydrohydrazonen (II):



Wir konnten in einem Fall direct beweisen¹⁾, dass als Vorläufer beider Körper Nitrosohydrazone R.C(NO):N.NH.Ar erzeugt werden, und dass diese sich nachträglich unter Entwicklung von Stickoxyd durch den Einfluss des (warmen) Lösungsmittels in jene, 4 Stickstoffatome enthaltenden Oxydationsproducte verwandeln.

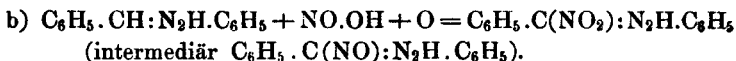
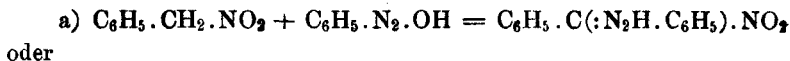
Näheres darüber wird in einer später erscheinenden Abhandlung mitgetheilt werden.

Dass die unmittelbaren Producte der Aldehydrazon-Amylnitrit-Reaction »echte« Nitrosokörper, $\text{R.C(NO):N.NH.C}_6\text{H}_5$ ²⁾, sind, ergibt sich nicht nur daraus, dass sie 1) sich mittels Aethylat oder Pyridin in Arylazoaldoxime, $\text{R.C(:NOH).N:N.C}_6\text{H}_5$, umlagern lassen, 2) beim Erwärmen mit Aether oder dergl. in Stickoxyd und Substanzen von der Formel $[\text{R.C.(N}_2\text{.C}_6\text{H}_5\text{).H}]_2$ zerfallen, sondern es folgt auch aus der Thatsache, dass sie 3) durch Amylnitrit oder salpetrige Säure gemäss der Gleichung



zu jenen Nitroaldehydphenylhydrazonen oxydirt werden, welche bei der Einwirkung von Diazosalzen auf aliphatische Nitrokörper entstehen und unter dem von V. Meyer eingeführten Namen »Nitroazoparaffine« seit langer Zeit bekannt sind.

Die Nitroaldehydrazone lassen sich jetzt also auf mehrfache Weise darstellen; das Phenylhydrazon des Phenylnitromethans³⁾ beispielsweise nach einer der beiden Gleichungen:



Als Sauerstoffquelle kann bei der zweiten Methode salpetrige Säure selbst oder Amylnitrit benutzt werden.

Der durch unsere heutige Mittheilung eröffnete Weg b) ist bei der leichten Zugänglichkeit der Aldehydrazone im Allgemeinen der bequemere — besonders, da man in manchen Fällen die Isolirung des

¹⁾ Siehe Note 2, S. 59.

²⁾ Das Azosymbol, $\text{R.CH(NO).N:N.C}_6\text{H}_5$, entspricht der Bildungsweise und den Eigenschaften dieser Körper so viel weniger als die obige Hydrazonformel, dass wir von einer Discussion desselben absehen können.

³⁾ Siehe auch den Anhang zum experimentellen Theil.

Nitrosohydrazons umgehen und direct¹⁾ mittels Amylnitrit vom Hydrazon zu seinem Nitroderivat, $R.C(NO_2):N_2H.C_6H_5$, gelangen kann.

Den oben für die Formel der Nitrosoaldehydazone beigebrachten Gründen, die uns allerdings von zwingender Beweiskraft zu sein scheinen, könnte allenfalls entgegengehalten werden, dass die directen Nitrosirungsproducte Nitrosamine, $R.CH:N.N(NO).C_6H_5$, seien, welche sich bei den unter 1. bis 3. angeführten Reactionen jedes Mal zunächst in die (nicht isolirten) Nitrosokörper, $R.C(NO):N.NH.C_6H_5$, umlagern. Um diesem freilich kaum zu erwartenden Einwand zu begegnen, haben wir auch das Verhalten eines Aldehydmethylphenylhydrazons, $R.CH:N.N(CH_3).C_6H_5$, gegen Amylnitrit untersucht und festgestellt, dass dasselbe am aliphatischen Methinkohlenstoffatom zwar nicht nitrosirt, aber — was auf das Gleiche herauskommt — nitrit werden kann:



Damit ist der directe Beweis für die Activität des aliphatischen Methinwasserstoffatoms gegenüber nitrosirenden Agentien geliefert, nachdem seine Reactionsfähigkeit gegenüber Diazotaten schon längst durch die Synthese der Formazylverbindungen festgestellt war.

Gegen die Auffassung der nitrosirten Aldehydazone als Nitrosamine spricht unseres Erachtens von vornherein die überaus leichte Abspaltbarkeit von Stickoxyd.

Experimenteller Theil.

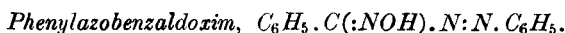
Als Untersuchungsobjecte dienten die Phenylhydrazone des Benzaldehyds, der drei stellungsisomeren Nitrobenzaldehyde, des Anisaldehyds, des Acetaldehyds, das Paranitrophenylhydrazon des Benzaldehyds und das Methylphenylhydrazon des Anisaldehyds; die drei Letzteren bilden den Gegenstand besonderer Mittheilungen.

I. Benzaldehydphenylhydrazon, $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5$.

Nach unseren directen Beobachtungen und auf Grund der Analogie mit den nachher zu besprechenden Aldehydazonen unterliegt es kaum einem Zweifel, dass das unmittelbare Product der Einwirkung von Amylnitrit auf das Phenylhydrazon des Benzaldehyds Nitroso-Benzaldehydazone, $C_6H_5.C(NO):N.NH.C_6H_5$, ist; seine grosse Veränderlichkeit hat aber alle unsere Bemühungen, seiner habhaft zu werden, vereitelt. Ob wir Benzaldehydazone und Amylnitrit bei Abwesenheit von Lösungsmitteln, ob wir sie bei Gegenwart von Aether,

¹⁾ Siehe experimentellen Theil und eine demnächst erscheinende Mittheilung.

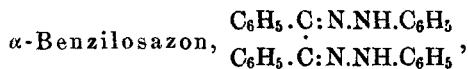
Alkohol oder Benzol zusammenbrachten — ob bei 20°, oder bei tieferer Temperatur (bis -10°) — in allen Fällen waren lediglich die Umwandlungsproducte des gesuchten Nitrosokörpers, z. B. das v. Pechmann'sche Dibenzaldiphenylhydrotetrazon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, oder das Phenylnitroformaldehydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁾, zu erhalten. Trifft das Benzaldehydrazon aber bei Gegenwart eines alkalischen Mittels (Natriumäthylat oder Pyridin) mit Amylnitrit zusammen, so wird das zunächst erzeugte Nitrosoderivat umgelagert, und es entsteht das in Alkalien lösliche



a) [Mittels Natriumäthylat:

Man löst 1.2 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol, fügt auf ein Mal 6 g Amylnitrit, gleich darauf 10 g²⁾ gepulvertes Benzaldehydrazon hinzu und erhitzt das Ganze sofort auf kochendem Wasserbade unter Rückfluss. Unter schwacher Gasentwicklung (vermuthlich Stickoxyd) löst sich das Hydrazon mit dunkel braunrother Farbe auf, während gleichzeitig weisse, sich rasch vermehrende Nadelchen A auszukrystallisiren beginnen. Nach halbstündigem Erhitzen wird A von der mit Eis gekühlten Lösung abgesaugt und mit etwas Alkohol nachgewaschen (2 g). Filtrat = B.

A (Schmp. 210—212°) erweist sich als Gemisch von Natriumbenzoat (0.18 g) und von



welches durch siedendes Benzol aus jenem extrahirt und aus der concentrirten Lösung durch Alkohol in Form weisser Nadelchen in reinem Zustande abgeschieden werden kann (1.8 g). Es wurde direct mit einem Sammlungspräparat verglichen und in jeder Beziehung identisch befunden³⁾, zum Ueberfluss auch analysirt:

0.1368 g Subst.: 0.3969 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.0605 g Subst.: 7.8 ccm N (14°, 723 mm).

C₂₆H₂₂N₄. Ber. C 80.00, H 5.64, N 14.36.
Gef. » 79.12, » 5.55, » 14.39.

¹⁾ Auch Diazobenzolnitrat; Erklärung siehe diese Berichte 34, 2018 [1901].

²⁾ Der Versuch wurde zwei Mal ausgeführt und beide Portionen nach beendeteter Reaction gemeinsam verarbeitet. Alle folgenden Zahlenangaben beziehen sich also auf 20 g Aldehydrazon.

³⁾ Ueber den Schmelzpunkt siehe diese Berichte 34, 531 [1901].

Das α -Benzilosazon entsteht höchstwahrscheinlich aus Nitroso-Benzaldehydrazon, $C_6H_5 \cdot C(NO)N \cdot NH \cdot C_6H_5$, indem dasselbe in Stickoxyd und den (sich sofort polymerisirenden) Molekularrest $C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ zerfällt.

Das Filtrat B wurde in 600 ccm Eiswasser gegossen, über Nacht stehen gelassen, von dem reichlichen rothen Niederschlag C abgesaugt, ausgeäthert (wässrige Schicht = W) und der Extractrückstand mit C vereinigt. Beide zusammen, eine braune, von Kryställchen durchsetzte Harzmasse im Gewichte von 8.5 g darstellend, hinterliessen, einige Male mit Lignoïn ausgekocht, einen immer noch harzigen Rückstand, welcher sich in wenig heissem Chloroform löste; auf Zusatz von viel Alkohol krystallisirten weisse Nadelchen von reinem α -Benzilosazon aus (0.1 g). Die schwarzen, harzigen Verdampfungsrückstände der Lignoïnextracte und der Chloroform-Alkohol-Lösungen wurden vereinigt mit Dampf destillirt; es ging ein gelbes, angenehm erfrischend riechendes Oel über (etwa 0.7 g), über dessen Natur wir nicht in's Klare kommen konnten; die erste Fraction erstarrte nach längerem Stehen zum kleinen Theil zu farblosen, glänzenden, bei etwa 75° schmelzenden Krystallplatten.

Die zunächst mit Salzsäure nahezu neutralisirte Schicht W schied beim Sättigen mit Kohlensäure gelbe Krystalle aus, welche mit Aether gesammelt wurden, 10.5 g wogen und, wie der Schmelzpunkt des rohen Aetherrückstands zeigte, fast reines Phenylazobenzaldoxim darstellten; die zurückbleibende wässrige Lösung gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure an Aether, neben ganz wenig Harz, 0.5 g reine Benzoesäure ab. Jene 10.5 g lieferten beim Umkrystallisiren aus Benzol fast 9 g analysenreines Phenylazobenzaldoxim.

Dasselbe bildet (aus Benzol oder Lignoïn oder einer Mischung beider) kurze, feine, bronceglänzende, verfilzte Nadelchen von orangegelber Farbe oder (aus verdünntem Alkohol) orangerothe, intensiv seidenglänzende Nadeln; es schmilzt¹⁾ unter Aufschäumen bei 134—135° (Bad 110°), beginnt aber schon bei 133° zu sintern. Lignoïn löst kalt schwer, kochend ziemlich leicht; Benzol heiss spielend, kalt ziemlich leicht; Alkohol schon in der Kälte reichlich, Aether, Aceton und besonders Chloroform ganz leicht; Petroläther wenig; Wasser nur spurenweise. Aetzlaugen nehmen es je nach der Concentration mit mehr oder minder intensiver, gelber Farbe auf und setzen es auf Zugabe von Säure in blassgelben Flocken (bei starker Verdünnung in

¹⁾ Sämmtliche Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer, bedürfen also (ausser wo das Gegentheil bemerkt ist) keiner Correctur.

Nadeln) wieder ab. Concentrirtes Natron fällt das Natriumsalz als gelben Krystallbrei.

0.1864 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.0851 g H₂O. — 0.1006 g Sbst.: 16.9 ccm N (18°, 731 mm).

C₁₃H₁₁N₃O. Ber. C 69.33, H 4.90, N 18.66.

Gef. » 69.65, » 5.12, » 18.62.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine fuchsinrothe, durch Wasseranziehung allmählich blau werdende Lösung.

Kocht man Phenylazobenzaldoxim einige Zeit mit verdünnter Salzsäure (zweckmässig unter Zusatz von etwas Alkohol), so wird Hydroxylamin abgespalten. Rauchende Salzsäure löst es, namentlich bei schwachem Erwärmen, auf und setzt bald weisse Nadeln ab, welche das charakteristische Verhalten der unlängst beschriebenen¹⁾ Arylhydrazoaldoxime zeigen und daher zweifelsohne das Chlorhydrat des Chlorphenylhydrazobenzaldoxims,



darstellen.

Das Phenylazobenzaldoxim ist identisch mit dem aus Phenylazobenzylidennitronsäuremethylester neben Formaldehyd erhaltenen Präparat²⁾.

b) Mittels Pyridin:

2 g fein gepulvertes Benzaldehydphenylhydrazon werden bei Zimmertemperatur mit 2 g Amylnitrit übergossen, nachdem klare Lösung erfolgt ist (nach etwa 5 Min.) mit 5 g Pyridin versetzt und nun 1¼ Stunde bei 15—20° sich selbst überlassen. Unbekümmert um die wenigen, aus der dunkelrothen Lösung sich ausscheidenden Krystalle, nimmt man mit Aether auf, um dann das Phenylazobenzaldoxim mittels normaler Natronlauge auszuschütteln³⁾. Dasselbe fällt aus den vereinigten Extracten auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure in wohl ausgebildeten Kryställchen (1.2 g) nieder, welche zum Zweck der Analyse höchstens einmaligen Umkrystallisirens bedürfen. Es erwies sich identisch mit dem zuvor beschriebenen Präparat.

0.1276 g Sbst.: 0.3251 g CO₂, 0.0567 g H₂O.

C₁₃H₁₁N₃O. Ber. C 69.33, H 4.90.

Gef. » 69.47, » 4.98.

¹⁾ Diese Berichte 35, 59, 74, 82 etc. [1902].

²⁾ Siehe die Mittheilung von Bamberger im gleichen Heft.

³⁾ Es wäre wohl zweckmässiger gewesen, der ätherischen Lösung das Pyridin mit Schwefelsäure, dann das Oxim mit Aetzlauge zu entziehen und Letzteres mit Kohlensäure oder einer Mineralsäure auszufällen, wie das in späteren Fällen (siehe unten) geschehen ist.

Man kann auch Benzaldehydrazon und Amylnitrit zunächst mit einander reagiren lassen und durch nachträglichen Zusatz von Natriumäthylat das offenbar primär erzeugte Nitroso-Benzaldehydrazon zum Phenylazobenzaldoxim umlagern — also beispielsweise folgendermaassen verfahren:

In eine Lösung von 1.2 g Amylnitrit in 10 ccm absolutem Alkohol werden bei 0° 2 g feingepulvertes Benzaldehydrazon eingetragen, dann wird unter beständigem Schütteln bis zu vollständiger Lösung mit der flachen Hand erwärmt, sofort wieder auf 0° abgekühlt und nun erst eine aus 1.2 g Natrium und 50 ccm absolutem Alkohol bereitete Aethylatlösung hinzugefügt, wodurch sich die vorher gelbbraune Farbe sofort zu Dunkelroth vertieft. Man lässt 24 Stunden bei 0° bis —5° stehen, giesst in 100 ccm Eiswasser und fällt aus der nöthigenfalls vorher filtrirten Lösung mittels Schwefelsäure das Phenylazobenzaldoxim aus (1.2 g, direct bei 129—130° schmelzend).

Benzoyl-Phenylazobenzaldoxim, $C_6H_5.C(:N.O.COC_6H_5).N:N.C_6H_5$, leicht nach Schotten-Baumann's Methode darstellbar, bildet, schnell krystallisirt, hell orangerothe, atlasglänzende, in Petroläther wenig, in Alkohol und Ligroin in der Kälte ziemlich schwierig, beim Kochen aber leicht lösliche Blättchen. Aus langsam erkaltendem Ligroin erhält man es in federbartartig aneinander gereihten, bichromatrothen, intensiv glänzenden, flachen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 126—126.5° (Bad 110°) und hängt sehr stark von der Erhitzungsart ab.

0.0586 g Sbst. · 7.1 ccm N (19°, 711 mm).

$C_{20}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 12.77. Gef. N 12.98.

Phenylnitroformaldehydphenylhydrazon, $C_6H_5.C(NO_2):N.NH.C_6H_5$.
 $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5 \longrightarrow [C_6H_5.C(NO):N.NH.C_6H_5]$
 $\longrightarrow C_6H_5.C(NO_2):N.NH.C_6H_5$

Diese bisher nur mittels Phenylnitromethan¹⁾ oder Nitromethan²⁾ erhaltene und ziemlich schwer zugängliche Substanz kann aus Benzaldehydrazon nach folgendem Verfahren³⁾ unschwer in beliebiger Menge dargestellt werden:

¹⁾ Holleman, Rec. trav. chim. des Pays-Bas 13, 409.

²⁾ Bamberger, Schmidt und Levinstein, diese Berichte 33, 2051 [1900].

³⁾ Statt Amylnitrit kann man auch »Stickstoffsesquioxyd« nehmen, dann aber entstehen viele (mühsam abzutrennende) Nebenproducte, und die Ausbeute an Phenylnitroformaldehydphenylhydrazon wird ziemlich gering; siehe Bamberger und Grob, diese Berichte 34, 2020 [1901].

30 g Benzaldehydrazon werden in 6 Portionen zu 5 g mit je 40 ccm käuflichem Amylnitrit übergossen; auf diese Weise wird eine anfangs klare, jedoch bald an der Gefäßwandung einen rothen Niederschlag absetzende Lösung erzielt. Nach etwa 16-stündigem Stehen werden die vereinigten Ansätze mit der Hälfte ihres Volumens Aether vermischt und, wenn die alsbald entstehende Trübung sich abgesetzt hat, vom Unlöslichen (N) abgegossen und erschöpfend mit halbnormaler Natronlauge extrahirt (Aetherschicht = A); nachdem N dieselbe Behandlung erfahren, leitet man in die gesammten, dunkelrothbraun gefärbten Natronauszüge Kohlensäure ein und zwar so lange, bis die über den ausgeschiedenen Flocken stehende Lösung braungelb zu werden anfängt und sich etwas aufhellt, immerhin noch schwach trüb ist. Die zu diesem Zeitpunkt abgesaugten, schön rothen Flocken im Gewicht von 14 g sind ziemlich reines Phenylnitroformaldehydrazon (Schmp. 97—98°); einmal aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es bronceglänzende, orangerothe, flache Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 101.5—102.5° dar (12.5 g), in jeder Beziehung mit dem aus Phenylnitromethan und Diazobenzol erhältlichen Präparat übereinstimmend¹⁾. Die Nebenproducte sind im Anhang II behandelt.

II. Anisaldehyd-phenylhydrazon, $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}:\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Phenylazoanisaldoxim, $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Eine Lösung von 0.35 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol wurde, nachdem ihr bei 0° 1.6 g Amylnitrit und dann 1.5 g Anisaldehydrazon hinzugefügt war, 15 Minuten auf dem Wasserbade im Sieden erhalten, wobei sich lebhaft ein (in Berührung mit Luft) Jodkaliumstärkepapiet bläuendes Gas — ohne Zweifel Stickoxyd — entwickelte. Nach dem Erkalten wurde die Lösung, ohne Rücksicht auf die geringe Krystallausscheidung, in 50 ccm Eiswasser + 5 ccm doppelt-normale Natronlauge gegossen, von den dabei niederfallenden, dunkelrothen, innerhalb weniger Stunden völlig verharzenden Flocken (F = etwa 0.15 g) filtrirt und unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das als gelbbrauner Niederschlag ausfallende Oxim (0.45 g) ist nochmals in sehr stark verdünnter Lauge aufzunehmen.

¹⁾ Auch wenn man Benzaldehydrazon in siedend ätherischer Lösung mit Amylnitrit genau nach der Vorschrift von Minunni und Rap (Gaz. chim. Ital. 26, I 441 [1896]) reagiren lässt, entsteht (was diese Autoren übersehen haben) Phenylnitroformaldehydrazon, und zwar 0.9 g aus 75 g Benzaldehydrazon. Es ist mittels Lauge leicht von den anderen Körpern zu trennen. Im Uebrigen haben wir die Minunni-Rap'sche Arbeit nicht nachgeprüft.

wieder zu fällen und dann bis zur Schmelzpunktsconstanz umzukrystallisiren.

Die Oximierung kann auch in der Weise vorgenommen werden, dass man das Anisaldehydrazon (2 g) bei Zimmertemperatur mit Amylnitrit (2 cem) und Pyridin (5 cem) übergiesst und nach 15-stündigem Stehen das Oxim mit normaler Natronlauge abtrennt, mit Kohlensäure in Freiheit setzt und durch Ausäthern sammelt (0.7 g). Ausbeute an reinem Oxim 0.6 g. Am besten stellt man dasselbe durch Umlagerung des später beschriebenen Nitrosoanisaldehydrazons dar.

Phenylazoanisaldoxim krystallisirt aus Benzol oder Benzol-Ligroin in feinen, verfilzten, seideglänzenden, orangegelben Nadelchen, aus verdünntem Alkohol in dünnen, biegsamen, intensiv glänzenden Nadeln von orangerother Farbe. Es schmilzt unter Aufschäumen bei 147° (Bad 134°).

Löslichkeit: Wasser: kaum. — Alkohol und Benzol: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Ligroin: kalt äusserst wenig, heiss sehr schwer. — Chloroform, Aceton, Aether, Pyridin: spielend.

0.1918 g Sbst.: 0.4633 g CO₂, 0.0872 g H₂O. — 0.1054 g Sbst.: 15.3 cem N (12°, 729 mm).

C₁₄H₁₃N₃O₂. Ber. C 65.89, H 5.10, N 16.47.

Gef. » 65.89, » 5.10, » 16.50.

Gegen Aetzlaugen, verdünnte und concentrirte Salzsäure verhält sich Phenylazoanisaldoxim wie Phenylazobenzaldoxim (s. oben). Concentrirte Schwefelsäure nimmt es im ersten Moment mit schmutzig grünbrauner, fast momentan in rothviolet jumschlagender Farbe auf; an der Luft auf dem Uhrglas aufbewahrt, umzieht sich die Lösung durch Wasseranziehung allmählich mit einer blauen Randzone.

Das Natriumsalz fällt auf Zusatz von concentrirtem Natron in gelben Krystallflocken aus.

Benzoyl-Phenylazoanisaldoxim, C₆H₄(OCH₃).C(:N.O.COC₆H₅)N:N.C₆H₅, ist leicht nach Schotten-Baumann darstellbar. Aus erkaltendem Ligroin krystallisirt es in wasserhellen, glasglänzenden, orangerothern Tafeln oder durchkreuzten Prismen. Aufschäumungspunkt (von der Erhitzungsart abhängig) 129—129.5° (Bad 123°).

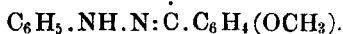
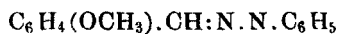
Löslichkeit: Aether: kalt schwierig, warm ziemlich leicht. — Alkohol: kalt schwer, heiss leicht. — Benzol: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Ligroin: kalt wenig, heiss leicht. — Eisessig: kalt schwierig, heiss leicht. — Chloroform: sehr leicht.

0.1737 g Sbst.: 0.4465 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.09 g Sbst.: 9.6 cem N (18°, 728 mm).

C₂₁H₁₇N₃O₃. Ber. C 70.20, H 4.74, N 11.69.

Gef. » 70.11, » 4.44, » 11.78.

Dehydroanisalphenylhydrazon,



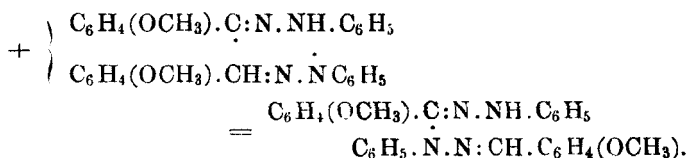
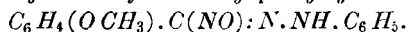
Die unter »Phenylazoanisaldoxim« erwähnten (von mehreren Darstellungen vereinigten) Flocken F — von Versuchen herrührend, bei welchen Anisaldehydrazon, Aethylat und Amylnitrit im Molekularverhältnis 1:1:1 angewendet wurden — liessen sich durch Digestion mit wenig warmem Alkohol reinigen, denn derselbe löst das beigemengte Harz auf unter Hinterlassung eines fast farblosen Pulvers, das nach mehrfacher Krystallisation aus Benzol und aus Alkohol constant bei 197—198° (Bad 150°) schmilzt. Die so erhaltenen, rein weissen, mattglänzenden Blättchen stimmen, abgesehen vom Schmelzpunkt, der bei 190° angegeben ist, so nahe in ihren Eigenschaften mit Minunni's Dehydroanisalphenylhydrazon¹⁾ überein, dass wir die Identität beider Präparate für ziemlich wahrscheinlich halten. Dass beide gleich zusammengesetzt sind, zeigt folgende Analyse:

0.2074 g Sbst.: 0.5648 g CO₂, 0.1046 g H₂O — 0.0633 g Sbst.: 7.5 ccm N (18°, 716 mm.)

C₂₈H₂₆N₄O₂. Ber. C 74.66, H 5.78, N 12.45.

Gef. » 74.27, » 5.65, » 12.86.

Die Entstehung des Dehydroanisalphenylhydrazons aus Anisaldehydrazon und Amylnitrit ist leicht zu verstehen: zuerst bildet sich das weiter unten beschriebene Nitrosoderivat C₆H₄(OCH₃).C(NO):N.NH.C₆H₅. Dasselbe lagert sich zur Hauptsache unter der Einwirkung des Natriumäthylats zum Phenylazoanisaldoxim, C₆H₄(OCH₃).C(:NOH).N:N.C₆H₅, um, ein Theil aber zerfällt in Stickoxyd und den Molekularrest C₆H₄(OCH₃).C:N.NH.C₆H₅, welcher sich partiell zu C₆H₄(OCH₃).CH:N.N.C₆H₅ isomerisirt und dann mit Letzterem zu Minunni's Dehydroanisalphenylhydrazon zusammentritt:

*Anisyl-Nitrosoformaldehydphenylhydrazon,*

Als in die eisgekühlte Lösung von 18 g Amylnitrit in 55 ccm absolutem Alkohol portionenweise unter fleissigem Drücken und Rühren 12 g fein gesiebtetes Anisaldehydrazon eingetragen wurden,

¹⁾ Gaz. chim. Ital. 27, parte II [1897].

verwandelten sich die weissen Krystalle des Letzteren bald in gelbe Nadeln, die nach kurzer Zeit das Gefäss breiartig erfüllten. Man fügte nachträglich ab und zu etwas Alkohol hinzu (Gesamtvolumen zum Schluss 75 ccm) und verrieb die allenfalls noch sichtbaren weissen Partikelchen des Anisaldehydrazons sorgfältig mit dem Hornlöffel. Nach 20 Minuten langem Stehen bei strenger Winterkälte wurde das Feste abgesaugt, mehrere Male gründlich mit Alkohol durchgewaschen und rasch auf Thon getrocknet. Ausbeute 10.7 g an direct reinem Nitrosokörper (Schmp. 69.5°, Bad 60°).

Obwohl das Anisderivat zu den leichtest darstellbaren Nitrosohydrazonen gehört, halte man sich doch ziemlich eng an die gegebene Vorschrift, denn die Darstellung aller dieser Körper ist eine etwas heikle Operation. Aus einer klaren Lösung des Anisaldehydrazons konnten wir mittels Amylnitrit überhaupt kein Nitrosoderivat erhalten — vermuthlich, weil es sich, bevor es zur Ausscheidung gelangt, bereits innerhalb der Lösung zersetzt hatte. Wenn möglich, bewerkstellige man die ganze Darstellung bei Winterkälte (circa 0°) im Freien; im warmen Zimmer werden die prächtig goldgelben Nadeln des Nitrosohydrazons, sobald sie an die oberen, nicht hinreichend gekühlten Theile des Becherglases gelangen, bald dunkel und harzig.

Das trockne Präparat hält sich im Allgemeinen auf offener Thonplatte ausserhalb des Exsiccators Tage lang — oder auch noch länger — unverändert; bisweilen zersetzte es sich merkbar bereits innerhalb 12 Stunden (bei etwa 0°); offenbar wird die Haltbarkeit durch minimale (im Uebrigen nicht nachweisbare) Beimengungen beeinflusst. In Lösung ist es, wie alle Nitrosohydrazone, rasch veränderlich.

Nitrosoanisaldehydphenylhydrazon bildet goldgelbe, lange, etwas verfilzte Nadeln von prächtigem Seidenglanz, welche, in ein 60° heisses Bad getaucht, sich bei 69.5° unter Aufblähen völlig zersetzen, aber bereits einige Grade vorher erweichen; erhitzt man langsam, so treten diese Erscheinungen erheblich früher, erhitzt man sehr rasch, so treten sie später ein (z. B. die Zersetzung erst bei 72°).

Zum Zweck der Analyse haben wir (übrigens unnöthigerweise) das Rohproduct in möglichst wenig kaltem Benzol gelöst und sofort durch Zusatz von Petroläther wieder zur Abscheidung gebracht. Der Schmelzpunkt war der gleiche wie vorher.

0.1795 g Sbst.: 0.4354 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.171 g Sbst.: 0.4144 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.2177 g Sbst.: 0.5284 g CO₂, 0.1013 g H₂O. — 0.1519 g Sbst.: 21.85 ccm N (16°, 736 mm). — 0.0619 g Sbst.: 9.45 ccm N (16°, 710 mm). — 0.1068 g Sbst.: 15.75 ccm N (17°, 724 mm).

C₁₄H₁₃N₃O₂.

Ber. C 65.89,

H 5.10,

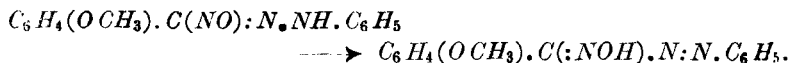
N 16.47.

Gef. » 66.15, 66.09, 66.15, » 5.16, 5.27, 5.21, » 16.29, 16.58, 16.27.

Benzol, Aether, Chloroform, Eisessig lösen sehr leicht, Alkohol kochend leicht (unter Zersetzung, s. unten), kalt sehr schwer, Petroläther äusserst wenig. Alkoholisches Kali nimmt die Krystalle mit rother Farbe, concentrirte Schwefelsäure unter ganz schwachem Schäumen mit schmutziger, bläulich dunkelgrüner Farbe auf; an der Luft bildet sich durch Wasseranziehung eine braune, allmählich nach der Mitte vorrückende Randzone.

Kocht man die alkoholische Lösung, so findet lebhafte Gasentwicklung statt; 0.5164 g lieferten beispielsweise 42.1 ccm (14° , 731 mm), von welchen 18.6 ccm von Ferrosulfat absorbirt wurden, also Stickoxyd waren, während der Rest, unlöslich in Lauge und eine Flamme auslöschend, vermuthlich aus reinem Stickstoff bestand.

Umlagerung des Anisyl-Nitrosoformaldehydphenylhydrazons in Phenylazoanisaldoxim,



a) mit Natriumäthylat:

3 g des Nitrosokörpers, bei 0° mit einer Lösung von 1.5 g Natrium in 60 ccm Alkohol versetzt, gingen, als die Temperatur auf 20° stieg, in wenigen Minuten mit dunkelrother Farbe in Lösung. Nachdem die Flüssigkeit zwei Stunden bei dieser Temperatur gestanden hatte und dann in 60 ccm Eiswasser gegossen war, schieden sich 0.6 g dunkelrothe, halb feste Flocken ab, deren Filtrat beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure 1.8 g hellgelbes, bei $138-139^{\circ}$ schmelzendes, fast reines Phenylazoanisaldoxim lieferte. Nochmals in sehr verdünnter Lauge gelöst und wieder mit Säure gefällt, war dasselbe vollkommen rein und entsprach in jeder Beziehung obigen Angaben. [Im schwefelsauren Filtrat befand sich u. a. Anisaldehyd, als Hydrazon (0.4 g) isolirt.]

0.2187 g Sbst.: 0.5286 g CO_2 , 0.0968 g H_2O . — 0.1152 g Sbst.: 17.1 ccm N (13° , 719.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 65.89, H 5.10, N 16.47.

Gef. » 65.91, » 4.96, » 16.56.

b) mit Pyridin:

2.5 g des Nitrosokörpers wurden — in 8 ccm Pyridin gelöst — einen Tag lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dann wurde der zunächst mit Aether verdünnten Flüssigkeit das Pyridin durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure, das Umlagerungsproduct durch normale Natronlauge entzogen¹⁾. Es fiel beim Einleiten von Kohlensäure als gelber Krystallbrei aus (1.7 g, Schmp. 135°) und war

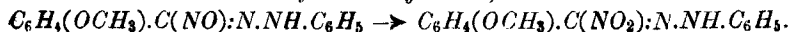
¹⁾ Das im Aether Zurückbleibende wurde nicht untersucht.

nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol rein. Analyse der Benzoylverbindung:

0.1288 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 711 mm).

$C_{21}H_{17}N_3O_3$. Ber. N 11.69. Gef. N 11.79.

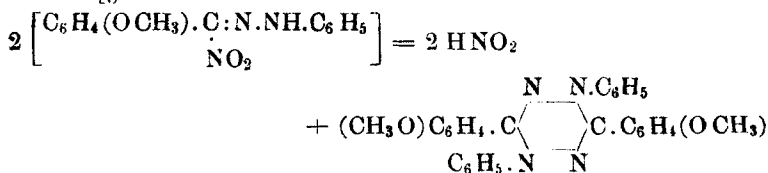
Oxydation des Anisyl-Nitrosoformaldehydphenylhydrazons zu Anisylnitroformaldehydrazon,



Man leitet durch eine auf dem Wasserbade befindliche Suspension von 5 g Nitrosohydrazon in 100 ccm Aether, sobald der Letztere unter Rückfluss zum schwachen Sieden erhitzt ist, 10 Minuten lang einen lebhaften Strom von »Salpetrigsäureanhydrid«. Die anfangs hell orangefarbene Lösung wird dabei reingelb und trübt sich durch Ausscheidung eines gelblichen, aus Diazobenzolnitrat¹⁾ bestehenden Krystallpulvers (etwa 0.1 g). Das Filtrat wird erst mit 100 ccm Eiswasser gewaschen (Dunkelorangefärbung der Aetherschicht) und dann so oft (5–6 Mal) mit ganz verdünnter Lauge (200 ccm Wasser + 20 ccm doppelt normales Natron) extrahiert, bis sich diese kaum mehr färbt. Die nicht genauer untersuchte Aetherlösung liefert 0.9 g einer braunrothen Schmiere, welcher durch Natron noch Spuren des Nitrokörpers entzogen werden können; bei nachfolgendem Anreiben mit Alkohol hinterlässt sie geringe Mengen Krystalle.

Die vereinigten, zur Reinigung zunächst mit Aether gewaschenen Natronextracte scheiden beim Carbonisiren 3.5 g des Nitrokörpers als hellrothes Krystallpulver, bei folgendem Ansäuern mit Schwefelsäure weitere 0.05 g ab. Einmal aus heissem Alkohol umkrystallisiert (wobei Spuren eines bei 270° noch nicht schmelzenden Pulvers zurückbleiben) ist das Nitrohydrazon rein: diamantglänzende, ziegelrothe Nadeln vom Schmp. 113.5–114°, in jeder Beziehung identisch mit dem früher aus Anisylnitromethan, $C_6H_4(OCH_3).CH_2.NO_2$, und Diazobenzol erhaltenen Präparat²⁾.

Unter der Einwirkung einer holzgeistigen Natriummethylatlösung zerfällt es sehr rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur gemäss der Gleichung,



¹⁾ Erklärung seiner Entstehung: s. Bamberger und Grob, diese Berichte 34, 2018 [1901].

²⁾ Bamberger und Scheutz, ibid. 34, 2027 [1901].

in Natriumnitrit und Dianisyldiphenyltetrazolin, verhält sich also wie das analog constituirte¹⁾ Phenylnitroformaldehydrazon.

Das Verhalten des Anisyl-Nitrosoformaldehydphenylhydrazons gegen Amylnitrit ist nicht genau untersucht worden; daher nur folgende Hinweise:

Verreibt man 2.5 g des Hydrazons mit 10 ccm Amylnitrit, so löst es sich theils auf, theils wandelt es sich in orangerothe Krystalle um. Als man nach sechsständigem Stehen mit Aether verdünnte und abfiltrirte, blieb eine harzig-zähe Masse zurück, welche sich durch Krystallisation aus viel kochendem Alkohol in atlasglänzende, ponceau-rothe Nadeln vom constanten Schmp. 205.5—206.5° (Bad 190°) verwandeln liess. Dieser Körper ist in Alkalien gar nicht, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin und leicht in Benzol löslich. Aceton nimmt ihn in der Kälte ziemlich schwer, bei Siedehitze leicht auf.

Dem ätherischen Filtrat lässt sich mit verdünnter Natronlauge ein zweites Reactionsproduct entziehen, welches unerwarteter Weise nicht das oben beschriebene Anisylnitroformaldehydrazon ist; es fiel auf Zusatz von Schwefelsäure in gelben Flocken aus und wurde durch Krystallisation aus Aceton-Petroläther, Benzol-Petroläther und schliesslich aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, gereinigt. Der anfänglich rothe Körper bildete nach dieser Behandlungsweise weisse, glänzende, leicht mit orange-gelber Farbe in Aetzlaugen lösliche und beim Ansäuern als weisser Krystallbrei wieder ausfallende Krystalle; ob der schliesslich bei 132—133° liegende Schmelzpunkt sich bei weiterer Reinigung nicht noch erhöhen würde, können wir nicht sagen. Vielleicht liegt Anisylnitrolsäure, $C_6H_4(OCH_3).C(:NOH).NO_2$, vor.

III. Metanitrobenzaldehyd-phenylhydrazon, $C_6H_4(NO_2).CH:N.NH.C_6H_5$.

Phenylazo-m-nitrobenzaldoxim, $C_6H_4(NO_2).C(:NOH).N:N.C_6H_5$.

Die Lösung von 2 g Natrium in 120 ccm absolutem Alkohol wird bei 0° mit 10 g fein gepulvertem *m*-Nitrobenzaldehydrazon, dann sofort mit 10 g käuflichem Amylnitrit + 30 ccm absolutem Alkohol versetzt, durchgeschüttelt und nun eine viertel Stunde auf dem Wasserbade im Sieden erhalten; unter Entwicklung eines Jodkaliumstärke bläuenden Gases (Stickoxyd) tritt allmählich völlige Lösung ein. Nachdem der mittels Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlte Gefässinhalt noch $\frac{3}{4}$ Stunden sich selbst überlassen ist, wird er in 300 ccm Eiswasser gegossen, von unwägbaren Flocken filtrirt und mit Kohlensäure gesättigt; dabei fallen 10.8 g des in der Ueberschrift bezeichneten Oxims (Schmp. 177—178°) aus; einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, ist es analysenrein. Aus dem carbalkalischen Filtrat

¹⁾ Bamberger und Grob, diese Berichte **34**, 523 [1901].

lassen sich durch Schwefelsäure noch 1.1 g dunkle Flocken ausscheiden, welche an Natronlauge weitere 0.4 g, durch Kohlendioxyd fällbares Oxim abgeben.

Das Natriumäthylat durch Pyridin zu ersetzen, ist in diesem Fall nicht rathsam, da sich die Ausbeute alsdann verringert; wir haben allerdings nur wenige Versuche mit Pyridin ausgeführt.

Phenylazo-*m*-nitrobenzaldoxim krystallisirt aus erkaltendem Alkohol oder Benzol in isabellfarbigen, warzenförmig gruppirten Nadelchen, welche sich unter starkem Aufschäumen bei 183° (Bad 165°) zersetzen.

Löslichkeit: Aether: ziemlich leicht. — Alkohol: kalt schwer, heiss leicht. — Benzol: kalt schwer, heiss ziemlich leicht. — Eisessig: ähnlich wie Alkohol. — Aceton: sehr leicht schon kalt. — Natronlauge: je nach der Concentration orangegelb bis orangeroth; aus nicht zu verdünnter Lösung fällt das Oxim beim Ansäuern in gallertartig aufgequollenen, kugeligen, allmählich flockig werdenden Massen von schwach gelblicher Farbe. Concentrirtes Natron fällt das Salz in gelben Flocken aus.

0.1441 g Sbst.: 0.3056 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1018 g Sbst.: 19.10 ccm N (17°, 722 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₃. Ber. C 57.78, H 3.70, N 20.74.

Gef. » 57.84, » 3.84, » 20.65.

Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine sofort wieder verschwindende, olivgrüne, dann violettere Färbung; an der Luft auf dem Uhrglas umsäumt sich diese Lösung mit einer grünblauen, allmählich nach der Mitte fortschreitenden Randzone (Wasseranziehung). Kocht man das Oxim einige Zeit mit Salzsäure und Eisessig, so wird Hydroxylamin abgespalten.

Benzoyl-Phenylazo-*m*-nitrobenzaldoxim, C₆H₄(NO₂). C(N.O.COC₆H₅).N:N.C₆H₅, beim Schütteln der alkalischen Oximlösung mit Benzoylchlorid als braunrothes Krystallpulver ausfallend, scheidet sich aus benzolhaltigem Ligoïn in dunkellachsfarbigem oder auch hellrosa gefärbten, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, aus reiner Benzollösung bei langsamer Krystallisation in derben, glasglänzenden, rubinrothen Prismen aus. Es schäumt bei 153° (Bad 145°) lebhaft auf; der Zersetzungspunkt¹⁾ hängt sehr stark von der Art des Erhitzens ab. Kochendes Benzol löst sehr leicht, weniger kaltes; Ligoïn in der Hitze mässig, äusserst schwer in der Kälte; kalter Alkohol sehr spärlich, kochender schwer; Aceton kochend sehr leicht, kalt ziemlich leicht.

0.1099 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 721 mm).

C₂₀H₁₄N₄O₄. Ber. N 14.97. Gef. N 14.90.

¹⁾ Die Angabe desselben hat daher nur bedingte Gültigkeit.

m-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydphenylhydrazon,
 $C_6H_4(NO_2).C(NO):N.NH.C_6H_5$.

Man trägt in die Mischung von 15 g käuflichem Amylnitrit und 40 ccm absolutem Alkohol innerhalb einer Viertelstunde bei 15–20° unter beständigem Umrühren 10 g feingepulvertes und gesiebtes *m*-Nitrobenzaldehydhydrazon ein; in dem Maasse, wie dasselbe allmählich verschwindet, scheidet sich das Nitrosoderivat als hellgelbes, körniges Pulver ab. Nach beendigtem Eintragen spült man Glasstab und Gefässwand mit weiteren 10 ccm Alkohol nach und überlässt den Ansatz dreiviertelstündiger Ruhe. Die letzten Reste des nichtnitrosirten Hydrazons sind, wenn man dieselben durch den Druck des Glasstabs fein zertheilt, bereits nach 15 Minuten verschwunden; gegen den Schluss der Operation nimmt der Alkohol eine schwach röthliche Farbe an (wahrscheinlich in Folge der Oxydation des Nitrosokörpers zum Nitro-
 körper, siehe unten).

Das abgesaugte Nitrosohydrazon wird einige Male auf dem Filter reichlich mit Alkohol gewaschen, dann in einem Becherglas mit Aether durchgerührt¹⁾, mehrmals durch Decantiren und zum Schluss noch auf dem Filter mit Aether abgespült. Das so behandelte Product (10.9 g) ist analysenrein.

Hellgelbes Krystallpulver, welches sich, in ein auf 90° vorgeheiztes Bad getaucht, unter lebhaftem Aufschäumen bei 98.5° zersetzt, aber bereits früher sintert und braun wird. Es ist eines der (in festem Zustand) verhältnissmässig beständigen Nitrosoaldehydazone.

0.1717 g Sbst.: 0.3648 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.0764 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 724 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₃. Ber. C 57.78, H 3.70, N 20.74.

Gef. » 57.95, » 3.76, » 20.44.

Löslichkeit: Kalter Alkohol und Aether: äusserst wenig. Kaltes Ligroïn, Petroläther oder Eisessig: sehr schwer. Kaltes Benzol: ziemlich schwer. Kaltes Chloroform, Aceton, Pyridin: leichter als Benzol.

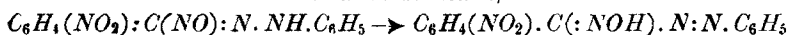
Alle diese Lösungen sind sehr unbeständig, wie man an der auch bei gewöhnlicher Temperatur bald eintretenden, röthlichen bis dunkelrothen Färbung sehen kann; daher scheidet sich auch das reine Präparat, wenn man es in Chloroform oder Aceton löst und durch Zusatz von Petroläther bezw. Wasser wieder abscheidet, nicht mehr in ganz unverändertem Zustand aus. Die an der Luft verdunstende Chloroformlösung sondert zwar anfänglich am Rand feine, gelbe Nadelchen ab, wird aber sehr bald dunkel und hinterlässt schliesslich nur ein braunrothes, zähes Oel.

¹⁾ Kann auch unterbleiben.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazon mit dunkelblauer Farbe unter schwachem Schäumen. Erhitzt man die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade, so entweicht ein Gemisch von sehr viel Stickoxyd und wenig Stickstoff:

0.5936 g Sbst.: 58 ccm (17°, 727 mm), davon durch Ferrosulfat absorbirbar 46.45 ccm (Lösungsmittel: 20 ccm Alkohol). — 0.8020 g Sbst.: 68.1 ccm (17°, 727 mm), davon durch Ferrosulfat absorbirbar 53.0 ccm (Lösungsmittel: 25 ccm Alkohol). — 0.7790 g Sbst.: 69.1 ccm (17°, 725.5 mm), davon durch Ferrosulfat absorbirbar 57.2 ccm (Lösungsmittel: 25 ccm Alkohol). — 1.1750 g Sbst.: 104.0 ccm (17°, 722 mm), davon durch Ferrosulfat absorbirbar 96.8 ccm (Lösungsmittel: 25 ccm Alkohol). — 0.8664 g Sbst.: 72.2 ccm (14°, 729 mm), davon durch Ferrosulfat absorbirbar 66.6 ccm (Lösungsmittel: 25 ccm Alkohol).

Umlagerung des m-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazons in Phenylazo-m-Nitrobenzaldoxim,



a) mit Natriumäthylat:

Fügt man 8.5 g feingepulvertes Nitrosohydrazon zu einer aus 3.5 g Natrium und 150 ccm absolutem Alkohol hergestellten Aethylatlösung bei 0° hinzu, so geht es, wenn die Mischung etwa 4½ Stunden unter häufigem Umschütteln bei 15—20° stehen gelassen wird, mit dunkelrothbrauner Farbe in Lösung. Beim Eintragen in 300 ccm Eiswasser fallen nur 0.3 g braune Flocken (zur Hauptsache wohl unveränderter Nitrosokörper?) aus, während das Oxim im Filtrat bleibt und durch Einleiten von Kohlensäure in Form hellgelber, bei 176—179° schmelzender Flocken (7.2 g) abgeschieden werden kann; die davon getrennte Flüssigkeit giebt an Aether noch 0.15 g harzdurchsetzte, fast völlig in Aetzlaugen lösliche Krystalle ab. Aethert man nach Zusatz von Schwefelsäure abermals aus, so erhält man weitere 0.05 g (braune Warzen), welchen durch kochendes Wasser rein weisse Nadeln vom Schmp. 140.5—141° (vermuthlich m-Nitrobenzoesäure) entzogen werden.

Zum Zweck der Analyse wurde das Oxim aus Alkohol umkrystallisirt; es erwies sich mit dem direct aus dem Nitrobenzaldehydrazon dargestellten (siehe oben) identisch.

0.2103 g Sbst.: 0.4443 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.0816 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 721 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₃. Ber. C 57.78, H 3.70, N 20.74.

Gef. » 57.62, » 3.64, » 20.65.

Benzoylderivat. Schmp. 153° (Bad 145°), identisch mit dem obigen.

0.0908 g Sbst.: 12.3 ccm N (19°, 724 mm).

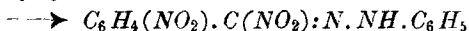
C₂₀H₁₄N₄O₄. Ber. N 14.97. Gef. N 14.87.

b) mit Pyridin:

Uebergiesst man 3 g m-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazon mit 9 ccm Pyridin, so geht es — besonders bei öfterem Umschütteln —

in kurzer Zeit mit rother Farbe vollkommen in Lösung. Nach achtstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Flüssigkeit mit Aether verdünnt und mit Schwefelsäure vom Pyridin befreit. Als man nun wiederholt mit verdünnter Natronlauge durchschüttelte, nahm dieselbe das Umlagerungsproduct mit orangerother Farbe auf, um es auf Zusatz von Schwefelsäure in hellgelben Krystallflocken (2.7 g) wieder abzusetzen. Dieselben zeigten ohne weitere Reinigung den (auch beim Umkrystallisiren bleibenden) Schmelzpunkt des reinen Phenylazo-*m*-nitrobenzaloxims.

Oxydation des m-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazons zu m-Nitrophenyl-Nitroformaldehydrazon.



Man erwärmt 100 ccm absoluten Aether, in welchem 11 g feingepulvertes Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazon suspendirt sind, unter Rückfluss auf dem Wasserbade und leitet, sobald derselbe in schwaches Sieden gerathen ist, 15 Minuten lang einen mässig raschen Strom »Salpetrigsäureanhydrid« hindurch. Die schliesslich gelbrothe Lösung wird von 0.3 g einer krystallinischen Ausscheidung abfiltrirt, ein Mal mit Eiswasser gewaschen und mit 40 ccm doppeltnormalem Natron + 1000 ccm Wasser durchgeschüttelt. Aus dem alkalischen Extract, mit welchem die zum Nachwaschen¹⁾ benutzte, ganz verdünnte Lauge vereinigt wird, fällt beim Uebersättigen mit Kohlensäure ein hellrothes, bei 135° schmelzendes Krystallpulver im Gewicht von 7.5 g aus, welches nur einmaligen Umlösens aus kochendem Alkohol bedarf, um analysenrein zu sein.

0.1610 g Subst.: 0.3215 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.0732 g Subst.: 13.2 ccm N (20°, 725 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₄. Ber. C 54.54, H 3.50, N 19.58.

Gef. » 54.46, » 3.41, » 19.63.

Man kann die Oxydation des Nitroso- zum Nitro-Hydrazon auch mittels Amylnitrit bewerkstelligen, doch ist diese Methode minder empfehlenswerth. 3 g fein gesiebtes *m*-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazon wurden 60 Stunden lang mit 22 ccm Amylnitrit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und die Einwirkung des Letzteren durch häufig wiederholtes, energisches Verreiben mit dem Glasstab befördert. Dann wurde die mit etwas Aether verdünnte Lösung von den orangeroth gewordenen Krystallen abgesaugt, Letztere

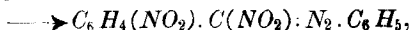
¹⁾ Bei der Behandlung mit Lauge trübt sich die ätherische Lösung. Die alkal unlöslichen Körper (nur wenig) wurden bei diesem Versuch ebenso wenig wie bei der Oxydation mit Amylnitrit untersucht.

in wenig Aceton aufgenommen und in stark verdünnte Natronlauge eingetragen. Dabei fielen braungelbe Krystalle einer in den üblichen Solventien sehr schwer löslichen, aus der Pyridinlösung mit Alkohol fällbaren Verbindung aus. Das alkalische Filtrat schied das *m*-Nitrophenyl-Nitroformaldehydrazon beim Ansäuern als gelben Krystallbrei ab. Einmal aus siedendem Alkohol umgelöst, war es rein.

Es bildet, langsam aus Alkohol erscheinend, rubinrothe, diamantglänzende (bei rascher Krystallisation verfilzte) Nadeln mit schwach grünem Metallschimmer, aus einer Benzol-Alkohol-Mischung kommt es in glitzernden, dünnen Blättchen heraus. Es zersetzt sich unter Aufschäumen bei 140.5° (Bad 125°), löst sich leicht in Aether, wenig in kaltem, reichlich in siedendem Alkohol, ganz leicht in Benzol (schon bei Zimmertemperatur) und sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Lignoïn. Natronlauge nimmt es mit dunkelrother Farbe auf.

Die

Synthese des m-Nitrophenyl-Nitroformaldehydrazons aus m-Nitrophenyl-nitromethan,



wurde ausgeführt, um die Constitution des zuvor beschriebenen Oxydationsproducts einwandfrei darzuthun.

Die Lösung des Metanitrophenylnitromethans in der eben erforderlichen Menge Natronlauge tropfte langsam zu einer eisgekühlten, in energischer Bewegung gehaltenen Diazoniumlösung, welche aus Chlorid, Kaliumacetat und Eisessig hergestellt war. Das sich als orangerother, fest am Glasstab haftender Harzklumpen ausscheidende Hydrazon, nach 10 Minuten abgesaugt und gründlich mit Eiswasser gewaschen, wurde auf dem Filter vollständig hart und krystallinisch und war nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Alkohol analysenrein. Es erwies sich mit dem aus dem Nitrosohydrazon durch Oxydation erhaltenen identisch. Ausbeute fast theoretisch.

0.0643 g Sbst.: 11.5 ccm N (21° , 725 mm).

$C_{13}H_{10}N_4O_4$. Ber. N 19.58. Gef. N 19.37.

IV. Paranitrobenzaldehyd-phenylhydrazon,



Phenylazo-p-nitrobenzaldoxim, $C_6H_4(NO_2).C(:NOH).N:N.C_6H_5$.

Die directe Darstellung desselben aus Paranitrobenzaldehydrazon (1.1 g), Amylnitrit (1 ccm) und Pyridin (3 ccm) (mehrstündige Einwirkung bei Zimmertemperatur) ist zwar ausführbar, aber wegen der unbefriedigenden Ausbeute an Oxim viel weniger empfehlenswerth als

die unten beim Nitrosohydrazon beschriebenen Methode; nach Letzterer haben wir fast unseren ganzen Vorrath hergestellt.

Phenylazonitrobenzaloxim krystallisirt aus erkaltendem Benzol sehr reichlich in feinen, goldgelben, bei schneller Ausscheidung strohgelben, atlasglänzenden Nadelchen, welche bei 180.8° (Bad 170°) unter starkem Aufschäumen schmelzen, sich aber schon einige Grade vorher dunkel färben. Löslichkeit:

Aether: leicht — Alkohol: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. Benzol: kalt äusserst schwer, heiss schwer — Chloroform: kalt leicht, heiss sehr leicht. Aceton oder Pyridin: spielend — Ligroin: kalt äusserst wenig, heiss sehr schwer — Eisessig: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit violetter, durch Wasseranziehung allmählich blau werdender Farbe auf.

0.1490 g Sbst.: 0.3139 g CO_2 , 0.0466 g H_2O . — 0.0943 g Sbst.: 18.6 ccm N (20° , 721 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$. Ber. C 57.78, H 3.70, N 20.74.
Gef. » 57.44, » 3.51, » 21.35.

Natronlauge löst das Oxim mit orangerother Farbe; auf Zusatz von concentrirtem Natron scheidet sich das Natriumsalz als steife Gallerte aus.

p-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydphenylhydrazon,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NO}) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Man löst 2.8 g reines *p*-Nitrobenzaldehydrazon in 20 ccm heissem Eisessig, kühlt unter lebhaftem Umschütteln rasch ab, sodass sich ein feinflockiger, rother Krystallbrei bildet und giebt, sobald die Temperatur auf 20° gesunken ist, auf ein Mal 2 ccm käufliches (Kahlbaum-sches) Amylnitrit hinzu. Schwenkt man tüchtig um, so ist das Hydrazon innerhalb einer halben bis einer Minute vollständig gelöst. Man filtrirt nun sogleich, wenn nöthig, einige wenige Krystallfitterchen durch ein kleines Papierfilter ab, wäscht mit Alkohol zwei Mal nach und versetzt das in Eiswasser befindliche Filtrat unmittelbar darauf mit dem gleichen Volumen Petroläther. Rührt man jetzt die beiden Flüssigkeitsschichten mit dem Glasstab durcheinander, so krystallisirt der Nitrosokörper sehr rasch in Form goldgelber, glänzender Nadelchen aus. Abgesaugt, mit Alkohol gründlich gewaschen und auf Thon getrocknet, ist er analysenrein. Gewicht 2.45 g.

Die Mutterlauge verwendet man zweckmässig zur Darstellung des weiter unten beschriebenen Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazons. Wenn man auf Erfolg rechnen will, ist diese Darstellungsvorschrift — das Resultat zahlreicher Vorversuche — möglichst genau zu befolgen¹⁾.

¹⁾ Dies gilt auch für das später besprochene Orthonitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazon.

Das Nitrosohydrazon ist in Lösung so rasch veränderlich, dass es kaum umkrystallisirt werden kann; erwärmt man es mit Alkohol, so entweichen Ströme von Stickoxyd. Es¹⁾ zersetzt sich unter starkem Aufschäumen bei 79° (Bad 70°), bereits einige Grade vorher sinternd und sich röthend. Löslichkeit:

Alkohol: kalt äusserst schwer — Aether oder Eisessig: mässig leicht — Benzol: leicht — Ligroin oder Petroläther: äusserst wenig — Aceton oder Chloroform: ganz leicht — Pyridin: sehr leicht.

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle unter schwachem Aufschäumen mit dunkelblauer Farbe auf.

0.1466 g Sbst.: 0.3086 g CO₂, 0.0509 H₂O. — 0.0947 g Sbst.: 17.9 ccm N²) (18°, 723 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₃. Ber. C 57.78, H 3.70, N 20.74.

Gef. » 57.41, » 3.85, » 20.71.

Umlagerung des p-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazons in Phenylazo-p-Nitrobenzaldoxim.



1 g Nitrosohydrazon wurde mit 4 ccm Pyridin übergossen und die sogleich hellrothe Lösung 24 Stunden lang (es genügt jedenfalls auch viel kürzere Zeit) bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nachher entzog man der zuvor mit Aether verdünnten Flüssigkeit das Pyridin mit Schwefelsäure, dann das Umlagerungsproduct mit verdünnter Natronlauge. Es fiel beim Uebersäuern in einer Menge von 0.95 g als hellgelber Krystallbrei in reinem Zustand aus (Schmp. direct 180°) und wurde mit dem aus Nitrobenzaldehydrazon unmittelbar dargestellten Präparat (s. oben) identificirt.

Oxydation des p-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazons zu p-Nitrophenyl-Nitroformaldehydrazon.



Zur Verwirklichung dieser Reaction haben wir die eisessigsäuren-petrolätherischen (alkoholhaltigen) Mutterlaugen verwendet, welche nach der Filtration des Nitrosohydrazons hinterbleiben; sie wurden mit der Hälfte der ursprünglich verwendeten Amylnitritmenge versetzt und dann einen Tag lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Haupttheil des Nitrokörpers scheidet sich fast rein (Schmp. 148.5°; 0.15 g) in orangerothern Krystallen ab; der ge-

¹⁾ Wie bei allen Nitrosohydrazonen variirt auch hier der Schmelzpunkt sehr mit der Art des Erhitzens.

²⁾ Da leicht durch zu frühzeitiges Entweichen von Stickoxyd zu wenig Stickstoff gefunden wird, wurde die Substanz in das bereits mit Kohlensäure gefüllte Rohr eingeführt.

ringe Rest muss der zuvor mit Aether verdünnten Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit halbnormaler Natronlauge entzogen werden. Man fällt das Nitrohydrazon mit Schwefelsäure, löst es nochmals in stark verdünnter Lauge und scheidet es mittels Kohlensäure wieder ab. Nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol ist es analysenrein.

Will man von reinem *p*-Nitrophenylnitrosoformaldehydrazon ausgehen, so lasse man 0.5 g desselben etwa 5 Stunden lang mit 2 ccm Amylnitrit in Berührung und befördere die Reaction durch häufiges Verreiben der Ingredientien mit dem Glasstab. Der schliesslich in einen scharlachrothen Krystallbrei verwandelte Gefässinhalt wird mit etwas Alkohol verdünnt, abgesaugt und der Filtrerrückstand (0.35 g) einige Male aus Alkohol und zum Schluss aus Benzol umkrystallisirt.

Bronceglänzende, grüngoldig schimmernde, dunkelorangerothe, unter Aufschäumen bei 156.5° (Bad 146°) schmelzende Nadeln.

Löslichkeit: Aether: ziemlich schwer. — Alkohol: kalt wenig, heiss ziemlich schwierig. — Ligroin: kalt kaum, heiss wenig. — Aceton: spielend.

0.2364 g Sbst.: 0.4732 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — 0.0886 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 711 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₄. Ber. C 54.54, H 3.50, N 19.58.

Gef. » 54.61, » 3.41, » 19.50.

Das Nitrohydrazon erweist sich bei directem Vergleich identisch mit einem synthetischen, aus Paranitrophenylnitromethan, C₆H₄(NO₂)CH₂.NO₂, und Diazobenzol dargestellten Präparat (s. den Anhang I).

V. Orthonitrobenzaldehyd-phenylhydrazon,



o-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydphenylhydrazon,



0.5 g Orthonitrobenzaldehydrazon werden in einem Schälchen in 7 ccm warmem Eisessig gelöst und unter heftigem Umrühren rasch wieder abgekühlt, damit die ausfallenden Krystalle feinflockig und leicht angreifbar sind. Sobald die Temperatur auf etwa 20° gesunken ist, fügt man auf ein Mal 0.8 ccm (käufliches) Amylnitrit hinzu und rührt 10 Secunden fleissig um, damit das Hydrazon möglichst rasch in Lösung geht. 50 Secunden nach dem Eintragen des Nitrits filtrirt man geschwind¹⁾ von wenig Ungelöstem durch ein kleines Filter ab, um nun durch Zusatz des gleichen Volumens Petroläther unter gleich-

¹⁾ Sonst scheidet sich der Nitrosokörper schon auf dem Filter in gelben Nadelchen aus.

zeitigem Kratzen mit dem Glasstab und Durchrühren der zwei Schichten das Nitrosohydrazon in Form kleiner, hellgelber Nadeln zur Ausscheidung zu bringen.

Der Nitrosokörper ist sofort abzusaugen und mit Eisessig oder Alkohol nachzuwaschen; die Ausbeute schwankte bei verschiedenen Versuchen zwischen 0.1 und 0.3 g.

Das Nitrosohydrazon zersetzt sich, in ein auf 78° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 83.5—84° unter Aufschäumen, schon bei etwa 80° zu einer scharlachrothen Masse zusammensinternd. Aether löst es ziemlich leicht, Chloroform und Benzol sehr leicht, Eisessig ziemlich schwer, kalter Alkohol nur spärlich und Petroläther minimal. Letzterer scheidet es aus der (möglichst concentrirten) Chloroformlösung in derben, kurzen Krystallen ab, welche aber — wenn das Umkrystallisiren nicht sehr rasch vor sich geht — weniger rein sind als das Ausgangsmaterial. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt unter schwachem Schäumen eine tiefblaue Lösung. Beim Kochen mit Alkohol entweicht Stickoxyd.

0.1631 g Sbst.: 0.3445 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.0872 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 728 mm). — 0.1671 g Sbst.: 30.3 ccm N (15°, 730 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₃. Ber. C 57.78, H 3.70, N 20.74.

Gef. » 57.59, » 3.68, » 20.77, 20.34.

Das Analysenpräparat ist 16 Stunden lang in einer mit concentrirter Schwefelsäure entwässerten (nicht verdünnten) Atmosphäre getrocknet worden.

Umlagerung des o-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazons in Phenylazo-o-Nitrobenzaldoxim.



Man lässt 0.9 g o-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazon mit 5 ccm Pyridin eine Stunde bei 25—30° in Berührung, verdünnt dann mit Aether, schüttelt das Pyridin mit Schwefelsäure, darauf das Umlagerungsproduct mit normaler Natronlauge aus und scheidet es aus Letzterer mit verdünnter Säure ab. So erhält man reichlich 0.8 g hell orangerothe Krystalle direct im Zustand der Analysenreinheit. Dem Filtrat kann noch ein minimaler Rest durch Aether entzogen werden.

Phenylazo-o-Nitrobenzaldoxim — hell orangegelbe, seideglänzende, verfilzte Nadeln — schmilzt unter Aufschäumen bei 153.5—154° (Bad 135°), bei etwa 152° bereits etwas sinternd. Concentrirte Schwefelsäure löst es im allerersten Moment olivgrün (kaum zu sehen), dann sofort violetroth; durch Wasseranziehung geht die Farbe allmählich in blau über.

Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig lösen sehr leicht, Chloroform und Pyridin spielend, kaltes Ligroin äusserst schwer, kochendes mässig leicht.

0.1931 g Sbst.: 0.4082 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1058 g Sbst.: 19.9 ccm N (17°, 728 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₃. Ber. C 57.78, H 3.70, N 20.74.

Gef. » 57.65, » 3.51, » 20.85.

Natronlauge löst das Oxim mit gelber Farbe; concentrirtes Natron fällt das Natriumsalz als gelben Krystallbrei.

Anhang I.

Zum Beweis, dass der durch Oxydation von *p*-Nitrophenyl-Nitrosoformaldehydrazon erhaltene, bisher unbekannte Körper das *paranitrophenylirte Nitroformaldehydrazon*, C₆H₄(NO₂).C(NO₂):N₂H.C₆H₅, ist, haben wir dieses auf dem Weg einer eindeutigen Synthese — durch Combination von Nitrophenylmethylenitronsäure¹⁾, C₆H₄(NO₂).CH:NOOH, mit Diazobenzol — dargestellt:

Die alkalische Lösung von 0.5 g Paranitrophenylnitromethan, C₆H₄(NO₂).CH₂.NO₂, tropfte langsam zur äquivalenten Menge in stark verdünnter Essigsäure gelöst und auf 0° abgekühlten Diazoniumacetats. Das alsbald in Form eines hellrothen Krystallbreis ausfallende Hydrazon war fast rein. Es krystallisirte aus erkaltendem Alkohol in grüngoldig glänzenden, dunkelorange gefärbten, mit dem oben als C₆H₄(NO₂).C(NO₂):N₂H.C₆H₅ formulirten Körper identischen Nadeln vom Schmp. 156.5° (Bad 146°).

Zur Vervollständigung des einschlägigen Thatachenmaterials haben wir auch die *isomere Orthoverbindung* (NO₂)C₆H₄.C(NO₂):N₂H.C₆H₅ auf analoge Weise aus Orthonitrophenylnitromethan und Diazoniumacetat bereitet. Sie fällt als gelber Krystallbrei aus.

Aus erkaltendem Alkohol orangegelbe, bronceglänzende Nadeln. Der bei 146° (Bad 140°) liegende Schmelzpunkt ist nur bedingt anzugeben, da er ausserordentlich stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit und wohl auch von der Form des Röhrchens beeinflusst wird²⁾.

Löslichkeit:

Benzol: heiss leicht, kalt ziemlich leicht. — Aether: schwer. — Alkohol: heiss ziemlich leicht, kalt schwer. — Chloroform: heiss sehr leicht, kalt ziemlich leicht.

0.1102 g Sbst.: 20 ccm N (19°, 713 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₄. Ber. N 19.58. Gef. N 19.51.

¹⁾ Nomenclatur. Diese Berichte 35, 54 [1902].

²⁾ Die Substanz schmilzt unter lebhaftem Aufschäumen. Erhitzt man von gewöhnlicher Temperatur an, so kann der Schmelzpunkt der (bei 146° sich verflüssigenden) Probe auch schon bei 137° oder noch niedriger gefunden werden.

Anhang II.

Nebenproducte, welche bei der Darstellung von Phenylnitroformaldehyd-phenylhydrazon, $C_6H_5 \cdot C(NO_2) : N_2H \cdot C_6H_5$, aus Benzaldehydrazon und Amylnitrit entstehen (s. oben S. 65—66).

Leitet man durch das alkalische Filtrat des Phenylnitroformaldehydrazons nochmals Kohlensäure, so scheiden sich weitere 1.5 g gelber Flocken (Schmp. 104°) ab; sie werden von der Lösung L abfiltrirt, wieder in verdünnter Lauge aufgenommen und nach Entfernung eines in dieser unlöslichen, braunen, amorphen Pulvers fractionirt mit Kohlendioxyd gefällt; erste Ausscheidung (0.35 g vom Schmp. 185—187°) hellgelb; zweite Ausscheidung (0.9 g vom Schmp. 100—102°) orangegeb.

Letztere wurde in Aceton gelöst und durch Anspritzen mit Wasser als orangerother, schnell erstarrendes Oel gefällt. Die auf dem Filter gesammelte Substanz verwandelt sich beim Zerreiben mit (nicht zu viel) Aether in ein weisses, bei 113° schmelzendes Krystallpulver, welches durch Auflösen in Chloroform und Wiederabscheidung mit Petroläther in analysenreinen Zustand gebracht wird. Glänzende, ganz schwach gelbliche, fast weisse Nadelchen, in einem auf 95° vorgeheizten Bad weiter erwärmt allmählich braun werdend und sich bei 102—103° zersetzend; wird auf 100° vorgeheizt, so liegt der Schmelzpunkt um mehrere Grade höher. Leicht in Aetzlaugen mit orangerother, beim Stehen bald gelb werdender Farbe löslich und beim Ansäuern als weisser Krystallbrei wieder ausfallend. Fehling's Lösung wird beim Kochen unter Gasentwicklung reducirt, ebenso Silbernitrat.

Löslichkeit: Alkohol und Aceton: schon kalt leicht. — Chloroform: ziemlich leicht. — Aether: ziemlich schwer. — Petroläther und Ligroin: schwer. — Benzol: kalt ziemlich schwer, heiss leicht (beim Abkühlen fast weisse Nadelchen).

Die oben erwähnte »erste Ausscheidung 0.35 g« hinterblieb bei der Extraction mit ungenügenden Mengen Chloroform in Gestalt fast weisser, bei 192° schmelzender Blättchen, welche durch Krystallisation aus kochendem Xylol gut zu reinigen sind. Sie erscheinen beim Erkalten in feinen, ganz schwach strohgelben, seidenglänzenden Nadelchen vom constanten Schmp. 195—196° (vor dem Schmelzen Sintern und Bräunung; Bad 185°). Natronlauge löst mit dunkelrother (bei längerem Stehen sich etwas aufhellender) Farbe und setzt die Substanz beim Ansäuern als fast weissen Krystallbrei wieder ab.

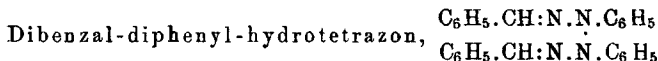
Löslichkeit: Alkohol: leicht. — Wasser: sehr schwer. — Chloroform und Benzol: schwer. — Xylol: kochend leicht, kalt schwer. — Aceton: schon kalt leicht.

Beim Kochen mit Wasser zersetzen sich die Krystalle; die Flüssigkeit färbt sich rothbraun, dann braunroth, und beim Erkalten erscheint ein weisser Niederschlag. Silbernitrat wird jetzt reducirt.

Fehling's Reagens erzeugt in der mit kochendem Wasser behandelten Substanz nach dem Erkalten eine permanganatähnliche Färbung.

Die vorhin erwähnte, carbalkalische Lösung L gab nach dem Uebersäuern mit Schwefelsäure an Aether 0.8 g bis auf ganz wenig Harz leicht in warmem Petroläther lösliche Krystalle ab; sie erwiesen sich als *Benzoësäure*.

Die S. 66 unter »Phenylnitroformaldehydphenylhydrazon« angeführte »Aetherschicht A« setzte nach mehrwöchentlichem Stehen gelbbraune, etwas harzige Krystallkrusten ab, die auf Thon möglichst von wenig anhaftendem Oel befreit wurden (2.1 g); man vermeide dabei heftiges Kratzen, denn die Krystalle enthalten reichliche Mengen *Diazoniumnitrat*. Nachdem dasselbe durch kaltes Wasser beseitigt war, zog man den in Letzterem unlöslichen Filtrückstand mit wenig heissem Alkohol aus und verwandelte ihn so in ein völlig harzfreies, in Alkohol sehr schwer lösliches, gelbes Krystallpulver, Schmp. 186—187°, welches als



erkannt wurde. Nach ein- oder zwei-maliger Krystallisation aus kochendem Benzol war es analysenrein: citronengelbe, glänzende Nadelchen, bei 187—187.5° schmelzend (Bad 180°, vor dem Schmelzen Sintern und Bräunung), in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe löslich und auch im Uebrigen mit dem genannten Tetrazon genau übereinstimmend.

0.1055 g Sbst.: 13.7 ccm N (19°, 718 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Ber. N 14.36. Gef. N 14.06.

Das »Unlösliche N« (s. oben), eine rothbraune Harzmasse, mittels Natronlauge vom Phenylnitroformaldehydrazon befreit, hinterlässt bei der Extraction mit nicht zu viel heissem Alkohol ein rothes, mit gelben Punkten durchsetztes Krystallpulver (1.2 g, Schmp. 165°), welches durch Krystallisation aus kochendem Benzol unschwer zu reinigen war. Beim Erkalten erschienen prächtig seideglänzende, ponceaurothe, constant bei 182—183° (Bad 170°) schmelzende Nadelchen, schwer in Alkohol, ziemlich schwierig in siedendem, sehr schwer in kaltem Benzol, schwer in Aether und mässig leicht in Chloroform löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit grasgrüner Farbe auf.

0.1320 g Sbst.: 0.3244 g CO_2 , 0.0568 g H_2O . — 0.0987 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 728 mm). — 0.1113 g Sbst.: 0.2771 g CO_2 , 0.0539 g H_2O . — 0.0794 g Sbst.: 12.5 ccm N (18.5°, 726 mm).

Gef. C 67.02, 67.90, H 4.78, 5.38, N 17.00, 17.28.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.