Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Über die Reaktion zwischen Diazoniumverbindungen und Malonsäure;

von

M. Busch und Wilh. Wolbring.

Nach der schönen Untersuchung von Pechmanns¹⁾ vereinigt sich Phenyl Diazoniumsalz mit Malonsäure zum Formazylwasserstoff. Als der Eine von uns sich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit R. Frey²⁾ dieser Formazylverbindungen zum Aufbau der α -Semicarbazide bediente und aus a. a. O. näher bezeichneten Gründen Formazylwasserstoffe aus ortho-substituierten Anilinen darzustellen beabsichtigte, machten sich gleich beim ersten Versuch mit o-Toluidin Schwierigkeiten geltend; weiterhin bekamen wir bei der Einwirkung von o-Nitrophenyl Diazoniumsalz auf Malonsäure nur eine ganz geringe Menge Formazylkörper; während als Hauptprodukt eine Säure entstand, die, nach einigen vorläufigen Versuchen zu schließen, das o-Nitrophenylhydrazon der Glyoxylsäure,

darstellte.

Die nachfolgende Untersuchung bestätigt die Richtigkeit der früheren Annahme und zeigt zugleich, daß sowohl beim o-Brom- als auch beim o-Jodphenyl Diazoniumchlorid der Prozeß sich ganz analog vollzieht, indem auch hier in größerer oder geringerer Menge die entsprechenden Glyoxylsäurehydrazone gebildet werden. Eine plausible Erklärung für das von Diazobenzol abweichende Verhalten der genannten Diazoniumsalze vermögen wir vorerst nicht zu geben; man wird

¹⁾ Ber. 25, 3175 (1892).

²⁾ Das. 36, 1362 (1903).

zwar auf den ersten Blick geneigt sein, die Stellung des Substituenten im Benzolkern mit dem anormalen Verlauf der Reaktion in Beziehung zu bringen, umsomehr, als z. B. para-Nitrophenyldiazoniumsalz unter den gleichen Versuchsbedingungen sich ganz normal verhält, d. h. nur Formazylverbindung liefert. Daß es sich hier aber nicht um eine „sterische Hinderung“ handeln kann, der zufolge dem zweiten Diazoniumrest der Eintritt in das Molekül verwehrt wäre, geht daraus hervor, daß para-Nitrophenyldiazoniumchlorid sich ähnlich der ortho-Verbindung verhält, sobald man in alkoholischer Lösung arbeitet. Sodann erscheint auch eine auf den räumlichen Verhältnissen fußende Erklärung hier insofern gezwungen, als die Formazylbildung, d. h. der Eingriff des zweiten Diazoniumrestes an einer Stelle in dem Molekül statt hat, von der man — nach anderweitigen Untersuchungen¹⁾ zu schließen — kaum annehmen kann, daß sie noch in der Wirkungssphäre des betr. Orthosubstituenten liegt. So müßte man schließlich die chemische Natur der Substituenten, d. h. „chemische Hinderung“²⁾ für den anormalen Reaktionsverlauf verantwortlich machen, obwohl eine wirkliche „Erklärung“ für die obwaltenden Verhältnisse keineswegs gegeben wäre, auch wenn alle Substituenten vom gleichen chemischen — hier negativen — Charakter denselben Einfluß ausüben würden. Aber auch dem ist nicht so.

Nicht wenig überrascht waren wir nämlich, aus o-Chlorphenyldiazoniumsalz und Malonsäure neben dem betr. Formazylwasserstoff eine Verbindung zu erhalten, die ihrem chemischen Verhalten wie dem Ergebnis der Analyse zufolge kein Glyoxylsäurehydrazon sein konnte. Den gleichen chemischen Charakter zeigten dann noch die Produkte, die bei Anwendung der Diazoniumverbindungen von α - und β -Naphthylamin resultierten. Unsere Bemühungen, den Verlauf dieser neuen Reaktion aufzuklären, erbrachten uns dann den Nachweis, daß in den fraglichen Verbindungen Vertreter der vor einigen Jahren von E. Bamberger³⁾ entdeckten und in-

¹⁾ Es sei an die bekannten V. Meyerschen Arbeiten erinnert.

²⁾ Vergl. H. Rupe, Ber. 36, 1092 (1903).

³⁾ Ber. 35, 54 (1902).

zwischen von ihm und seinen Schülern¹⁾ bereits eingehend studierten Arylazoaldoxime vorliegen. Mit dieser Erkenntnis entrollte sich uns zugleich ein Bild von dem Bildungsprozeß unserer Verbindungen: In der ersten Phase entsteht wie beim o-Nitro-, o-Brom- und o-Jodphenyldiazoniumsalz durch Vereinigung gleicher Moleküle Diazonium und Malonsäure Glyoxylsäurehydrazon; letzteres wird sodann durch salpetrige Säure unter gleichzeitiger Umlagerung zur Arylazoessigsäure und Abspaltung von Kohlensäure in Arylazoformaldoxim übergeführt, Vorgänge, die sich durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen:

Dieser Interpretation gegenüber könnte man zwar noch an eine intermediäre Bildung von Formazylwasserstoff und darauf folgende hydrolytische Spaltung desselben in folgendem Sinne denken:

Für die zuerst dargelegte Auffassung spricht jedoch einerseits, daß — wie nach Bambergers Untersuchungen wohl zu erwarten stand — Glyoxylsäurehydrazon mit salpetriger Säure ganz glatt Phenylazoformaldoxim bildet (nach Gleichung II) und andererseits, daß bei gleichzeitiger Einwirkung von Diazoniumsalz und salpetriger Säure auf Malonsäure tatsächlich in relativ guter Ausbeute die Arylazoaldoxime erhalten werden:

Es bleibt jetzt nur die Frage, woher in unserem oben erörterten Falle die zur Bildung des Oxims dienende salpetrige Säure rührt, nachdem bei den Versuchen nicht mehr als die zur Diazotierung des Amins erforderliche Menge Nitrit in Anwendung gebracht wurde. Man könnte zunächst in Erwägung ziehen, daß das oximierende Agens dem hydrolytischen Zerfall eines Teils des Diazoniumacetats entstamme:

¹⁾ Ber. 35, 67, 82, 756 u. 1084.

wie Hantzsch¹⁾ bei Diazoestern konstatiert hat, während andererseits infolge einer unvollständigen Diazotierung des Amins freie salpetrige Säure in der Flüssigkeit zurückbleiben kann. Für letztere Annahme spricht die Tatsache, daß die hier in Betracht kommenden Diazoniumverbindungen Aminen entstammen, die sich tatsächlich infolge der Schwerlöslichkeit ihrer Salze schwieriger diazotieren lassen; auch lehrte der Versuch, daß bei durchgreifender Diazotierung und vollkommener Abwesenheit von überschüssiger salpetriger Säure die Oximbildung ganz zurücktritt, allerdings — geringe Mengen Oxim waren auch in solchem Falle noch nachweisbar. Im wesentlichen ist aber die Oximbildung zweifellos auf die schwierigere Diazotierbarkeit des betr. Amins, d. h. auf den Gehalt der Diazolösung an salpetriger Säure zurückzuführen.

Mit der oben dargelegten Bildung der Arylazoaldoxime aus Malonsäure, Diazoniumsalz und salpetriger Säure, die natürlich nicht an Diazoniumverbindungen gebunden ist, die Orthosubstituenten tragen, ist zugleich die einfachste Synthese dieser interessanten Azokörper gegeben, und die Beziehungen der Arylazoaldoxime zu den Formazylverbindungen kommen auch in der Darstellung deutlich zum Ausdruck.

Was schließlich den Unterschied im Verhalten der Diazoniumverbindung vom o-Chloranilin gegenüber denen vom o-Brom- und o-Jodanilin anbetrifft, so liegt es nahe, hier mit V. Meyer auf die Verschiedenheit des Atomvolumens der Substituenten zurückzugreifen; wie aus dem ähnlichen Verhalten des o- und p-Nitranilins zu schließen, handelt es sich hier aber tatsächlich nicht um eine spezifische Reaktion von Orthoderivaten, es müssen hier vielmehr noch andere Momente in Betracht gezogen werden. Weitere Untersuchungen werden hoffentlich einen besseren Einblick in diese merkwürdigen Verhältnisse erbringen.

¹⁾ Ber. 36, 4363 (1903).

Experimentelles.

o-Nitrophenyldiazoniumsalz und Malonsäure.

Beim Eintragen des Diazoniumacetats in die Lösung der molekularen Menge Malonsäure — es wurde hier wie bei den nachfolgenden Versuchen nach der Vorschrift von Pechmanns gearbeitet — beginnt nach kurzer Zeit ein roter flockiger Niederschlag sich abzuscheiden. Nachdem die Flüssigkeit zur Beendigung der Reaktion über Nacht an kühlem Ort gestanden, wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und alsdann mit verdünntem Ammoniak (1:10) unter Erwärmen auf ca. 50° wiederholt extrahiert, wobei der größte Teil in Lösung geht. Der dunkle Rückstand fiel aus alkoholischer Lösung als rotes Pulver nieder, das nunmehr aus Benzol-Gasolin in dunkelroten Nadelchen vom Schmelzp. 186° bis 187° kristallisierte; ihre Menge betrug noch nicht 5% vom angewandten Nitranilin. Dem Verhalten nach liegt in diesem Nebenprodukt der

o-Dinitroformazylwasserstoff,

vor, worauf auch der Stickstoffgehalt hindeutet.

0,0661 g Substanz gaben 15,9 ccm N bei 20° und 743 mm.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_6$:		Gefunden:
N	26,75	26,89 %.

Das Hauptprodukt der Reaktion ist in dem ammoniakalischen Auszug enthalten, aus welchem beim Erkalten das

Ammoniumsalz des Glyoxylsäure-o-nitrophenylhydrazons

in bräunlich orangegelben, schön ausgebildeten nadelförmigen Kristallen anschießt; die anfangs lebhaft glänzenden, klaren Kristalle verwittern an der Luft bald, sie schmelzen unter Zersetzung bei 197°—198°. Aus der Mutterlauge können die letzten Anteile durch Aussalzen mit Salmiak gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt ca. 50% der theoretisch möglichen. Das Salz ist leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol. Der Analyse zufolge besitzt es nicht die normale

Zusammensetzung, sondern die eines sauren Salzes ($\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}-\text{N}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$) $_2\text{NH}_3$.

0,2113 g Substanz gaben 42,6 ccm N bei 20° und 743 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_7$:		Gefunden:
N	22,53	22,54 %.

Der Gehalt an Ammoniak (durch Destillation und Titration mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure bestimmt) stimmt mit der vorstehenden Analyse überein.

I. 0,3628 g Substanz enthielten 0,01445 g NH_3 .

II. 0,271 g Substanz enthielten 0,01105 g NH_3 .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
NH_3	3,91	3,99	4,07 %.

Dagegen zeigt das Silbersalz, das als weißer, voluminöser Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammonsalzes ausfällt, normale Zusammensetzung. In verdünntem Ammoniak gelöst, wird es auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure in graugelben Nadelchen gefällt.

0,1311 g Substanz gaben 0,0446 g Ag.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_3\text{Ag}$:		Gefunden:
Ag	34,17	34,02 %.

Die übrigen Salze des Glyoxylsäure-o-nitrophenylhydrazons sind mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt, zeigen gutes Kristallisationsvermögen und zersetzen sich beim Erhitzen meist unter Verpuffen.

Das Natriumsalz fällt auf Zusatz von Natronlauge zur Lösung des Ammoniums Salzes in Nadelchen aus, die in Wasser leicht löslich sind. Ferner wurden noch dargestellt das Barium-, Calcium-, Magnesium- und Bleisalz, die sämtlich in Nadeln ausfielen, sich in heißem Wasser mehr oder weniger leicht lösen; das Kupfersalz, in Wasser sehr wenig löslich, kam flockig zur Abscheidung.

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt die Säure sehr voluminös aus; sie kristallisiert aus Alkohol in bräunlich gelben Nadelchen, die sich in Benzol und Äther kaum lösen, vollkommen rein bei 204°—205° schmelzen und im Übrigen die früher¹⁾ angegebenen Eigen-

¹⁾ Ber. 36, 1378.

schaften besitzen. Gegen salpetrige Säure verhält sich das Hydrazon indifferent, ebenso der unten beschriebene Methyl-ester. Leitet man in die methylalkoholische Lösung des o-Nitrophenylhydrazons der Glyoxylsäure trockene gasförmige Salzsäure ein, so kristallisiert der

Methylester, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{COOCH}_3$,

in kanariengelben, seidenglänzenden Nadeln aus, die einmal aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 140° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Äther, in Alkohol kalt sehr wenig, bei Siedetemperatur ziemlich leicht löslich.

0,1966 Substanz gaben 32,9 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$:		Gefunden:
N	18,83	19,00 %.

Der analog aus Äthylalkohol gewonnene

Äthylester, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$,

fällt in gelben Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 106° gefunden wurde; er zeigt ähnliche Löslichkeit wie der Methyl-ester.

0,2093 g Substanz gaben 32,6 ccm N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$:		Gefunden:
N	17,72	17,73 %.

Unsere Bemühungen, das nach verschiedener Richtung hin interessante o-Aminophenylhydrazon der Glyoxylsäure kennen zu lernen, blieben ohne Erfolg; die Nitroverbindung wurde entweder nicht angegriffen, oder der Prozeß ging weiter unter Spaltung der Molekel. Bei den zahlreichen Versuchen, die sowohl mit der Säure wie mit deren Methylester an-gestellt wurden, ließ sich als einziges Reduktionsprodukt immer nur o-Phenylendiamin isolieren.

p-Nitrophenyldiazoniumsalz und Malonsäure.

Beim Eingießen der Lösung des Diazoniumsalzes in die der Malonsäure beginnen alsbald rote Flocken sich abzuscheiden. Über Nacht hatte sich das Reaktionsprodukt als rote schaumige Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit abgesetzt. Durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge ging ein geringer Teil des Niederschlags mit roter Farbe in Lösung; beim Ansäuern fielen dunkelrote Flocken aus, die mit Äther

aufgenommen wurden. Der eingeengte ätherische Extrakt schied zunächst ein schmieriges Produkt aus, beim völligen Eindunsten blieb eine geringe Menge eines dicken Öles zurück, in welchem seinem Verhalten nach — die ätherische Lösung lieferte mit alkoholischem Ammoniak sofort eine Fällung — Glyoxylsäurehydrazon enthalten zu sein schien. — Aus dem in Alkali unlöslichen Hauptprodukt der Reaktion läßt sich der Di-p-nitroformazylwasserstoff isolieren. Zur Reinigung löst man das Produkt in Eisessig, fällt es durch vorsichtigen Zusatz von Wasser und kristallisiert nun aus Benzol um, wobei man den Körper als mikrokristallinisches braunes Pulver gewinnt.

Ein zweiter Versuch wurde derartig modifiziert, daß das p-Nitranilin in 60 prozent. Alkohol diazotiert wurde. Diesmal enthielt das Reaktionsprodukt einen ganz bedeutend höheren Anteil an Alkalilöslichem. Der alkalische Auszug lieferte beim Ansäuern einen rotbraunen Niederschlag, der in verdünntem Ammoniak aufgenommen wurde; aus dieser Lösung ließ sich durch Salmiak das

**Ammoniumsalz des Glyoxylsäure-p-nitrophenyl-
hydrazons**

als gelbrote Kristallmasse aussalzen. Das Salz begann über 190° zusammenzubacken und war erst etwas über 250° unter Zersetzung vollständig zu einer dunklen Masse zusammengeschmolzen; es ist analog der Orthonitroverbindung zusammengesetzt.

0,1534 g Substanz gaben 32 ccm N bei 26° und 743 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_6N_7$:	Gefunden:
N	
22,52	22,62 %.

Bei der Einwirkung von

m-Nitrophenyldiazoniumsalz auf Malonsäure

war ein alkalilöslicher Körper in nennenswerter Menge neben der entstandenen Formazylverbindung nicht zu isolieren.

o-Bromphenyldiazoniumacetat und Malonsäure.

Das Einwirkungsprodukt der Diazoniumverbindung auf Malonsäure scheidet sich langsam in roten Flocken aus. Nachdem die Flüssigkeit über Nacht in Eis gestanden, wurde

der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak extrahiert, wobei der größere Teil in Lösung ging; aus der ammoniakalischen Flüssigkeit fällt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das

Glyoxylsäure-o-bromphenylhydrazon,

aus. Durch Behandeln mit etwas warmem Benzol, in dem die Säure sehr schwer löslich, werden Verunreinigungen entfernt; der Rückstand kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 156° schmelzen. Ausbeute 30—40% vom angewandten o-Bromanilin.

0,0925 g Substanz gaben 9,7 ccm N bei 21° und 738 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$:		Gefunden:
N	11,51	11,58 %.

p-Bromphenyldiazoniumacetat und Malonsäure vereinigen sich zum p-Dibromformazylwasserstoff, der als schön rote, kristallinische Masse zur Abscheidung kommt und aus der Lösung in Eisessig durch Zusatz von Wasser in dunkelroten Kristallaggregaten abgesetzt wird; Schmelzp. 114° bis 115°. Die Reaktionsmasse gab an wäßriges Ätzalkali nur Spuren ab, jedenfalls ließ sich eine Säure nicht isolieren.

Zur Darstellung des zum nächsten Versuch nötigen o-Jodanilins wählten wir das jetzt so leicht zugängliche o-Nitranilin zum Ausgangspunkt, das sich leicht und glatt in o-Jodnitrobenzol überführen läßt.

o-Jodnitrobenzol. 40 g o-Nitranilin werden in 70 g konzentrierter Salzsäure fein suspendiert und mit konz. Nitritlösung diazotiert. Alsdann läßt man in die dunkle Flüssigkeit 50 g Jodkalium in wäßriger Lösung einfließen, wobei das Jodnitrobenzol bald als gelbe, später durch Jod dunkel gefärbte Masse zur Abscheidung kommt. Nachdem das Produkt durch Waschen mit wenig Jodkaliumlösung von anhaftendem Jod befreit, kristallisiert man es aus Alkohol um. Die Ausbeute an dem in gelben Nadeln anfallenden Jodnitrobenzol betrug 60 g. Zur Überführung in

o-Jodanilin wird die Nitroverbindung mit Zinkstaub und Eisessig reduziert. 60 g Jodnitrobenzol werden in 300 g

Eisessig gelöst und Zinkstaub in kleinen Portionen hinzugefügt, bis die Flüssigkeit farblos geworden; nachdem man alsdann eine zur Lösung des ausgeschiedenen Zinkacetats gerade genügende Menge Wasser zugesetzt, saugt man schnell vom unveränderten Zinkstaub ab und kann nun aus dem Filtrat das Jodanilin direkt durch Wasser abscheiden. Man erhält so die Base gleich in schönen, weißen Nadeln, die bei $56,5^{\circ}$ schmelzen.

o-Jodphenyldiazoniumacetat und Malonsäure.

5 g Jodanilin, gelöst in $5\frac{1}{2}$ g konz. Salzsäure (1,19) und 5 ccm Wasser, wurden diazotiert (1,6 g NaNO_2), die wäßrige Lösung von 5 g Natriumacetat hinzugefügt und diese Flüssigkeit filtriert in eine Lösung von 2,5 g Malonsäure mit 5 g Natriumacetat in 40 ccm Wasser. Das über Nacht ausgeschiedene Produkt gab an verdünnte Natronlauge in relativ geringer Menge einen Körper ab, der beim Ansäuern als gelbes feines Pulver ausfiel. Dasselbe erwies sich als sehr schwer löslich in Benzol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, und kristallisierte daraus in glänzenden, ockergelben Blättchen, die bei 160° unter lebhaftem Aufschäumen schmolzen. Ausbeute $\frac{1}{2}$ g. Da die Lösung des Körpers in Benzol auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak sofort ein Ammoniumsalz fallen ließ, so war zu schließen, daß wiederum ein Glyoxylsäurederivat, das

entstanden war; tatsächlich lieferte die Analyse auch entsprechende Werte.

0,1512 g Substanz gaben 13,4 ccm N bei 21° und 741 mm.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$:	Gefunden:
N	9,65	9,83 %.

Das in wäßrigem Alkali unlösliche Hauptprodukt kristallisiert aus Eisessig, in dem es sich bei Siedetemperatur in größerer Menge löst, in glänzenden, dunkel braunroten Nadelchen mit metallischem Reflex. Schmelzp. 168° — 169° unter Zersetzung. In Alkohol, Benzol und Äther schwer löslich. In dem Körper liegt, wie vorausszusehen war, der

o-Dijodformazylwasserstoff,

vor.

0,162 g Substanz gaben 16,6 ccm N bei 16° und 742 mm.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{J}_2$:		Gefunden:
N	11,76	11,64 %.

o-Chlorphenyldiazoniumacetat und Malonsäure.

Nach dem Zusammengießen der in bekannter Weise bereiteten eiskühlten Lösungen der Komponenten fällt im Verlauf der ersten 3—4 Stunden eine halb feste Masse aus, die auf dem Filter in kurzer Frist vollkommen verharzt; aus dem Filtrat schied sich dagegen bei längerem Stehen in der Kälte ein reineres Produkt ab, das sich zum großen Teil mit verdünnter Natronlauge aufnehmen ließ und aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure flockig gelb gefällt wurde. Der Körper läßt sich am besten aus Benzol umkristallisieren, wodurch man ihn in bräunlich orangefarbenen glänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 150° erhält. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ebenso in Benzol beim Erwärmen, schwer löslich in Gasolin. Seiner Zusammensetzung und seinem chemischen Verhalten nach liegt in dem neuen Körper

o-Chlorphenylazoformaldoxim, $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{N}}=\overset{2}{\text{N}} \cdot \text{CH} : \text{N.OH}$,

vor. Die Elementaranalyse täuschte uns anfangs über die wahre Zusammensetzung des Körpers, da sie stets — durch Entweichen von Stickoxyden — einen zu geringen Stickstoff- und zu hohen Kohlenstoffgehalt anzeigte. Dagegen lieferte eine Kohlenwasserstoffbestimmung nach dem von Dennstedt ausgearbeiteten Verfahren gut stimmende Zahlen. Bei der Stickstoffbestimmung führte schließlich sehr langsames Verbrennen und das Vorlegen einer entsprechend langen reduzierten Kupferspirale zum Ziel.

0,1446 g Substanz gaben 0,2426 g CO_2 und 0,042 g H_2O .

0,1953 g Substanz gaben 41,3 ccm N bei 24° und 732 mm.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{ON}_3\text{Cl}$:		Gefunden:
C	45,77	45,75 %
H	3,26	3,22 „
N	22,89	22,87 „

In weit besserer Ausbeute erhält man das Chlorphenylazoformaldoxim, wenn bei der Einwirkung des Diazoniumsalzes auf Malonsäure eine entsprechende Menge salpetriger Säure zur Verfügung steht, zugleich ein Beweis für die Richtigkeit der eingangs gegebenen Interpretation der Bildung der Arylazoformaldoxime.

Zur Darstellung des o-Chlorphenylazoformaldoxims ließen wir demgemäß die Diazoniumverbindung aus 10 g o-Chloranilin nach Zusatz von 6,5 g Natriumacetat und 14 g Essigsäure in eine gekühlte Lösung von 8,2 g Malonsäure, neutralisiert mit 11 g Pottasche, 6 g Natriumnitrit einfließen. Die Ausscheidung des Oxims, das in der oben angegebenen Weise gereinigt wird, ist nach 15–20 Stunden beendet. Ausbeute 6 g.

Wendet man dagegen bei der Diazotierung des o-Chloranilins eine ungenügende Menge Nitrit an, so fällt natürlich beim Zusatz des Acetats eine größere oder geringere Menge gechlorten Diazoaminobenzols aus; aber auch in diesem Falle, wo die Gegenwart freier salpetriger Säure zunächst nicht nachzuweisen war, konnte beim Vereinigen des Filtrats mit der Malonsäurelösung eine, wenn auch relativ geringe Menge Chlorphenylazoformaldoxim isoliert werden. Wie oben bemerkt, ist es wahrscheinlich, daß die Bildung der Oxime mit der schwereren Diazotierbarkeit orthosubstituierter Aniline zusammenhängt, derzufolge ein gewisser Anteil der salpetrigen Säure in der Lösung verbleiben kann; der vorliegende Versuch deutet aber darauf hin, daß dies nicht der einzige Grund für das anormale Verhalten der Orthoverbindungen sein dürfte.

Reduktion. Fügt man zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung des o-Chlorphenylazoformaldoxims in Alkohol vorsichtig Zinkstaub bis zur Entfärbung, so fällt auf Zusatz von Wasser

in glänzenden, weißen Blättchen aus. Besser ist die Ausbeute, wenn man nach Bamberger¹⁾ alkoholisches Schwefel-

¹⁾ Ber. 35, 58.

ammon als Reduktionsmittel anwendet. Die Hydrazoverbindung färbt sich beim Erhitzen über 133° rötlich und schmilzt bei 137° unter Aufschäumen. Die alkoholische Lösung wird durch Oxydation bald gelbrot; versetzt man sie mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung, so kristallisiert die Azoverbindung wieder aus.

0,1688 g Substanz gaben 0,2846 g CO_2 und 0,0723 g H_2O .

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd ausgeführt.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ON}_3\text{Cl}$:		Gefunden:
C	45,28	45,98 %
H	4,31	4,74 „

Von konzentrierter Salzsäure wird o-Chlorphenylazoformaldoxim beim Digerieren in gelinder Wärme langsam aufgenommen, die rote Lösung wird sichtlich heller und besteht alsbald zu einem Brei fast farbloser Nadeln; dieselben lassen sich aus Alkohol-Äther umkristallisieren, färben sich an der Luft rötlich und schmelzen nach voraufgehender Rötung bei 143° . Nach den Bambergerschen Untersuchungen¹⁾ dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß bei der Reaktion durch Addition von Salzsäure und nachfolgende Umlagerung

o-p-Dichlorphenylhydrazoformaldoxim bzw. dessen Chlorhydrat entstanden ist. Fügt man zur alkoholischen Lösung des letzteren einige Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht das entsprechende Azoderivat, das durch Wasser in braungelben Nadeln gefällt wird. —

Gleich der Diazoniumverbindung des o-Chloranilins verhalten sich diejenigen von α - und β -Naphtylamin; auch bei diesen Basen werden die Ausbeuten an Oxim erheblich gesteigert, wenn man eine entsprechende Menge salpetrige Säure unter den oben angegebenen Bedingungen in die Reaktion einführt.

α -Naphtylazoformaldoxim, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.N=N.CH:N.OH}$, aus α -Naphthalindiazoniumsalz und Malonsäure. Das Oxim wird der Reaktionsmasse durch verdünnte Natronlauge ent-

¹⁾ Ber. 35, 59 u. 1088.

zogen, durch Ansäuern mit Schwefelsäure gefällt und durch nochmaliges Lösen und Fällern gereinigt. Aus der alkalischen Flüssigkeit wird durch konzentrierte Natronlauge das Natriumsalz in Nadelchen abgeschieden. Das Oxim kristallisiert aus heißer konz. Benzollösung in gelben, mikrokristallinen Nadelchen, die zu runden Aggregaten vereinigt sind; aus verdünnten Lösungen kann man gut ausgebildete, glänzende, dunkel rotbraune Nadeln gewinnen, die über 140° zu erweichen beginnen und bei 151° — 152° unter Aufschäumen schmelzen. Von Alkohol und Benzol wird die Substanz in der Wärme sehr leicht aufgenommen, desgleichen von Äther.

0,2209 g Substanz gaben 0,5416 g CO_2 und 0,0894 g H_2O .

0,1781 g Substanz gaben 33,6 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_3$:		Gefunden:
C	66,33	66,84 %
H	4,52	4,49 „
N	21,10	20,91 „

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in Aceton.

I. 0,150 g Substanz in 10,12 g Aceton: $0,125^{\circ}$ Erhöhung.

II. 0,2126 g Substanz in 9,6 g Aceton: $0,190^{\circ}$ Erhöhung.

Berechnet:

Gefunden:

$M = 199$

I. 198 II. 194.

Arbeitet man bei vorliegendem Versuch in Wasser mit der zur Diazotierung gerade erforderlichen Menge Nitrit, so erhält man eine Ausbeute an reinem Oxim von 15—20% der angewandten Menge Naphtylamin¹⁾; bei überschüssigem Nitrit steigt die Ausbeute auf über 50%.

β -Naphtylazoformaldoxim, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$.

Das Oxim fällt gleich in Nadeln aus; es löst sich wie das eben beschriebene Analogon in verdünnter Ammoniakflüssigkeit, wie in verdünnter Ätzlauge. Aus Alkohol umkristallisiert, stellt die Verbindung kleine goldgelbe, bei langsamem Auskristallisieren lange, rotbraune Nadeln dar, die bei 155° bis 156° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas

¹⁾ Löst man das α -Naphtylamin dagegen in Essigsäure, so kann man ohne Schwierigkeit eine vollkommene Diazotierung der Base erreichen; ist freie salpetrige Säure ausgeschlossen, so wird Oxim nur in sehr geringer Menge gebildet.

schwerer in Benzol. Das Oxim entsteht in nahezu gleicher Menge wie bei der α -Verbindung.

0,103 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 20° und 743 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9ON_3$:		Gefunden:
N	21,10	20,84 %.

Bei Versuchen mit den Diazoniumsalzen aus Orthotoluidin, o-Anisidin und as. m-Xylidin wurden mehr oder weniger harzige Produkte erhalten, denen sich mittels Natronlauge nur geringe Mengen saurer Substanzen entziehen ließen, dagegen bekamen wir in allen Fällen bei Anwesenheit überschüssigen Nitrits in meist befriedigender Ausbeute die entsprechenden Oxime. Die Darstellung wurde stets derart geleitet, daß äquimolekulare Mengen Diazoniumsalz, Malonsäure und Natriumnitrit in geringem Überschuß wie beim Chlorphenylazoformaldoxim zusammengebracht, und die Oxime, wenn stark verunreinigt, dem Rohprodukt durch verdünnte Natronlauge entzogen wurden.

Phenylazoformaldoxim, $C_6H_5N:N.CH:N.OH$.

10 g Anilin werden diazotiert, die wäßrige Lösung von 8 g Natriumacetat und 12 g Essigsäure (entsprechend der Menge des anzuwendenden Nitrits) hinzugegossen und die Flüssigkeit alsdann bei guter Kühlung in eine Lösung von 11,2 g Malonsäure mit 15 g Pottasche und 7,5 g Natriumnitrit eingetroppt. Nach längerem Stehen an nicht zu warmem Ort fällt das Oxim gleich in dunkelgelben Nadelchen aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin den Schmelzp. 94° bis 95° zeigten, und auch im Übrigen die von Bamberger und Frei¹⁾ für das Phenylazoformaldoxim angegebenen Eigenschaften besaßen.

Wie ein Kontrollversuch lehrte, wird bei der Darstellung von Formazylwasserstoff nach v. Pechmann (a. a. O.) Phenylazoformaldoxim nicht in nachweisbarer Menge gebildet.

Phenylazoformaldoxim entsteht ferner in glatt verlaufender Reaktion aus Glyoxylsäurephenylhydrazon und salpetriger Säure.²⁾

¹⁾ Ber. 35, 1087.

²⁾ Das Verhalten der salpetrigen Säure gegen verschiedene Hydr azone der Glyoxylsäure habe ich mit Herrn E. Meussdörfer (Dissertation, Erlangen 1904) studiert, und werde in Kürze über die z. T. sehr merkwürdigen Ergebnisse dieser Untersuchung berichten.

o-Tolylazoformaldoxim wurde als rotgelbes Öl erhalten, auf dessen weitere Untersuchung wir verzichteten, da es nur schwer zum Kristallisieren zu bringen war. Es sei hier nur noch erwähnt, daß bei der Einwirkung von o-Tolyldiazoniumacetat auf Malonsäure, auch ohne überschüssiges Nitrit, ein alkalilösliches gelbes Öl in geringer Menge resultiert, das zweifellos mit dem erstgenannten identisch ist.

o-Anisylazoformaldoxim, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{OH}$, aus o-Anisyldiazoniumsalz, Malonsäure und salpetriger Säure. Das Oxim scheidet sich aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern als gelbrote Masse ab, die aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 140° — 141° kristallisiert. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol in der Wärme, schwer in Ligroin.

0,1428 g Substanz gaben 30,8 ccm N bei 23° und 733 mm.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$:	Gefunden:
N	23,46	23,44 %.

Xylylazoformaldoxim, $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{N}=\text{N}-\text{CH}:\text{NOH}$, aus asym. m-Xylyldiazoniumsalz, Malonsäure und salpetriger Säure. Die Verbindung fällt beim Ansäuern des alkalischen Auszuges des Reaktionsproduktes gleich kristallin aus; in feinen, rotgelben Nadelchen kristallisiert sie aus Benzol-Gasolin. Das Oxim schmilzt bei 125° und wird von Benzol, Alkohol und Äther leicht aufgenommen.

0,2046 g Substanz gaben 44,2 ccm N bei 21° und 728 mm.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_3$:	Gefunden:
N	23,72	23,53 %.