

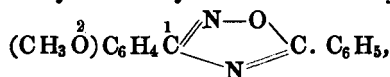
man die von mir für die Umwandlung des Anisonitrils in Anisencylamidoxim gegebene Vorschrift befolgt. Die Bildung des Amidoxims erfolgt in der Orthoreihe allerdings etwas langsamer als in der Parareihe und hat man im ersteren Falle das Nitril etwas länger als im letzteren Falle mit Hydroxylamin zu digeriren.

Das Methylsalicylamidoxim krystallisirt aus Benzol in glänzenden bei 123° schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser leicht, in Ligroin dagegen nicht löslich.

Stickstoffbestimmung:

Ber. für C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂	Gefunden
N 16.86	16.97 pCt.

Methylsalicylazoximbenzenyl,



lässt sich leicht durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Methylsalicylamidoxim und Benzoylchlorid darstellen. Die durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Verbindung schmilzt bei 117°. Sie ist sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol, Aether und Benzol und nicht in Ligroin löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₅	180	71.43	71.19	—
H ₁₂	12	4.76	4.97	—
N ₂	28	11.12	—	11.47
O ₂	32	12.69	—	—
	252	100.00		

499. Aug. Bischler: Ueber Orthonitrophenylhydrazin.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach der vorläufigen Mittheilung in diesen Berichten XXII, 240 bin ich im Stande über denselben Gegenstand ausführlicher zu berichten.

Darstellung des *o*-Nitrophenylhydrazins.

10 g *o*-Nitrilanilin werden durch Erwärmen in 100 g concentrirter Salzsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Nitrilanilin theilweise aus. Diese Lösung wird bei niederer Temperatur mit 5 g

Natriumnitrit — gelöst in 35 g Wasser — diazotirt. Die braun gewordene Flüssigkeit lässt man unter zeitweiligem Umrühren so lange ohne Kühlung stehen, bis das auskrystallisirte salzsaure Nitranilin verschwindet. Zu der Diazolösung werden 32 g Zinnchlorür, in dem gleichen Gewichte concentrirter Salzsäure gelöst, tropfenweise hinzugegeben; die Temperatur soll dabei nicht viel über 0° steigen, da sich sonst der Diazokörper unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Jeder Tropfen der Zinnchlorürlösung bringt eine gelbe Ausscheidung hervor.

Nachdem die Reduction zu Ende ist, wird der dicke, dunkelgelbe Brei von der braunen Mutterlauge durch Absaugen befreit und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in kochendem Wasser gelöst; es bleibt nur wenig eines kohligen Rückstandes ungelöst, wenn das Diazotiren und Reduciren vorsichtig ausgeführt wurde.

Beim Erkalten der braunen Lösung krystallisirt das Zinndoppelsalz des *o*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrates in dicken Prismen aus; dasselbe habe ich aber nicht genau analysirt, vielmehr habe ich die heisse Doppelsalzlösung gleich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit.

Man filtrirt heiss, am besten durch ein Faltenfilter vom Schwefelzinn ab; das hellgelbe Filtrat scheidet beim Erkalten lange, schmale, durchsichtige, gelbe Blätter aus. Dieselben stellen das salzsaure *o*-Nitrophenylhydrazin in chemisch reinem Zustande dar, wie die folgende Chlorbestimmung zeigt. Aus dem stark eingengtten Filtrat gewinnt man noch eine bedeutende Partie von denselben Krystallen, aber in einem unreinen Zustande.

Untersucht lufttrockene Substanz:

Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NHNH}_2, \text{HCl} \end{matrix}$	Gefunden	
	I.	II.
Cl 18.73	18.92	18.78 pCt.

Das salzsaure Salz ist in der Wärme leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in der Kälte; es ist unlöslich in Aether, Benzol und concentrirter Salzsäure. Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in langen, feinen Nadeln.

Eine wässrige Lösung des Salzes reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, eine ammoniakalische Silbernitratlösung wird dagegen erst beim Erwärmen reducirt.

Die Ausbeute ist eine ziemlich gute. Aus 100 g Orthonitranilin bekommt man 95 g an Salz bei gut geleiteter Operation, was circa 70 pCt. der Theorie ausmacht.

Die freie Base gewinnt man aus dem salzsauren Salz am besten mittelst essigsaurem Natrium. Zu der heissen wässrigen Lösung des salzsauren *o*-Nitrophenylhydrazins wird überschüssige Natriumacetatlösung hinzugegeben, wobei sich die Base quantitativ in voluminösen,

feinen, rothen Nadelchen ausscheidet; man befreit dieselbe auf der Saugpumpe von der Mutterlauge, wäscht mit Wasser nach und trocknet dann auf dem Wasserbade; die Krystalle schmelzen dabei zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Als Krystallisationsmittel gebraucht man am besten Benzol, wobei man lange, seideglänzende, ziegelrothe Nadeln erhalten kann. Schmelzpunkt 90° .

Analysenresultate:

	Ber. für $C_6H_7N_3O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	47.06	46.87	— pCt.
H	4.57	4.56	— „
N	27.45	—	27.33 „

Die Elementaranalyse ist vorsichtig auszuführen, da die Substanz leicht momentan unter Explosion verbrennt.

Die Base ist etwas löslich in kaltem Alkohol und Benzol, weniger in kaltem Aether; leicht löslich in den genannten warmen Lösungsmitteln; sie ist ausgiebig löslich in heissem Wasser und spärlich löslich in Ligroin. Wird die wässrige Lösung mit Alkalien versetzt, so krystallisirt die Base nicht mehr heraus; diese Zersetzung bedarf aber noch einer näheren Untersuchung.

Die Reductionsfähigkeit ist dieselbe, wie die des salzsauren Salzes. Platinchloridlösung wird zu metallischem Platin reducirt.

Schwefelsaures Salz, $(C_6H_4(NO_2)NHNH_2)_2H_2SO_4$.

Die warme wässrige Lösung der Base wird mit Schwefelsäure angesäuert; es scheiden sich dann alsbald fleischrothe Nadelchen aus.

	Berechnet	Gefunden
S	10.52	10.34 pCt.

Das Salz ist ausgiebig löslich in warmem Wasser, leicht in heissem Alkohol und unlöslich in Aether und Benzol, in verdünnter Schwefelsäure ist es leicht löslich.

Benzyliden-*o*-nitrophenylhydrazin, $C_6H_4(NO_2)NHN:CHC_6H_5$.

Wird zu einer warmen, alkoholischen Lösung des Orthonitrophenylhydrazins die berechnete Menge Bittermandelöl hinzugesetzt, so fällt sogleich ein dicker, rothbrauner Niederschlag aus. Man krystallisirt denselben am besten aus kochendem Benzol um. Dunkelrothe Blättchen vom Schmelzpunkt $186-187^{\circ}$.

Die Elementaranalyse stimmt für obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
C	64.73	64.51 pCt.
H	4.56	4.71 „

Das Condensationsproduct ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, spurenweise in heissem Aether.

Formylverbindung, $C_6H_4(NO_2)NHNHCHO$.

Wasserfreie Ameisensäure wird mit Natriumcarbonat theilweise neutralisirt und dazu eine dem Carbonat ungefähr entsprechende Menge salzsaures Phenylhydrazin hinzugegeben; wird diese Mischung eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, so verschwindet das salzsaure Salz und aus der gelb gewordenen Lösung krystallisiren beim Erkalten hellgelbe, lange, dünne Nadeln. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man dieselben vom constanten Schmelzpunkte 177° .

Ber. für obige Formel	Gefunden
N 23.20	23.38 pCt.

Die Ameisensäureverbindung ist reichlich löslich in heissem Wasser, leicht in kochendem Alkohol, in Aether und Benzol wenig löslich. Die Lösungen der Formylverbindung, wie auch die der Essigsäure- und Benzoësäure-Derivate, werden durch Alkali roth- bis blauviolett gefärbt.

Acetylverbindung, $C_6H_4(NO_2)NHNHCOCH_3$.

Die Monoacetylverbindung bildet sich leicht, wenn man das salzsaure Salz des Nitrophenylhydrazins mit trockenem Natriumacetat und überschüssigem Eisessig eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt; in der Wärme hat man eine braune, klare Lösung, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Wird der Körper einmal aus Alkohol umkrystallisirt, so bekommt man schöne, citronengelbe Nadeln, die den Schmelzpunkt $140-141^{\circ}$ zeigen.

Berechnet	Gefunden
N 21.54	21.87 pCt.

Die Verbindung ist reichlich löslich in heissem Benzol, sehr leicht in heissem Alkohol und ausgiebig löslich in heissem Wasser.

Diacetylverbindung, $C_6H_4(NO_2)N \begin{array}{l} \diagup N \cdot NHCOCH_3 \\ \cdot \\ \diagdown COCH_3 \end{array}$

Wird die Monoacetylverbindung mit Essigsäureanhydrid auf 120° erhitzt, oder erhitzt man das salzsaure *o*-Nitrophenylhydrazin mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so bildet sich die Diacetylverbindung, welche leicht von der Monoacetylverbindung zu trennen ist; sie ist nämlich in fast allen Lösungsmitteln leichter löslich.

Nachdem aus der Benzollösung die Monoacetylverbindung auskrystallisirt ist, wird das Benzol verjagt; es bleibt ein gelbrothes Oel zurück, welches in verdünntem Alkohol aufgenommen etliche Tage stehen gelassen wird, wobei sich die Diacetylverbindung nach und nach in zusammenhängenden zarten, rothgefärbten Prismen ausscheidet. Schmelzpunkt 57—58°.

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.67 pCt.

Dieses Derivat ist in heissem Wasser und in warmem Alkohol leicht löslich; ausgiebig löslich schon in kaltem Eisessig, spärlich löslich in heissem Aether und reichlich in heissem Benzol.

Benzoylverbindung, $C_6H_4(NO_2)NHNHCOC_6H_5$.

Dieselbe wird am besten dargestellt, indem man die Base mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 100° einige Zeit lang erhitzt. Die gelbe flüssige Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Behufs Entfernung der Benzoësäure wird der Körper einige Mal mit warmer verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und schliesslich aus Alkohol krystallisirt. Voluminöse, dünne Nadeln von strohgelber Farbe. Schmelzpunkt 166°.

	Berechnet	Gefunden
N	16.34	16.18 pCt.

Die Benzoylverbindung ist leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol; reichlich löslich in kaltem Aether und Benzol; unlöslich in Wasser.

Wird das Monobenzoylderivat mit viel überschüssigem Benzoësäureanhydrid erhitzt und die Benzoësäure nachher entfernt, so erhält man zuletzt ein gelbbraun gefärbtes Oel, welches nur schwierig krystallisirt und wahrscheinlich das Dibenzoylderivat darstellt.

Oxalsaure Verbindung, $CO.HNNH(NO_2)C_6H_4$ $CO.HNNH(NO_2)C_6H_4$

Werden zwei Moleküle *o*-Nitrophenylhydrazin mit mehr als einem Molekül Oxalsäureester auf dem Wasserbade etwa eine Stunde lang erwärmt, so resultirt ein hellbraun gefärbter, krystallinischer Kuchen. Derselbe ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen ausgiebig löslich in heissem Anilin und Nitrobenzol. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in concentrisch gruppirten, schmalen, gelben Nadeln. Die mehrmals mit Aether und Alkohol ausgewaschenen Krystalle gaben bei der Stickstoffbestimmung der obigen Formel entsprechende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
N	23.33	23.05 pCt.

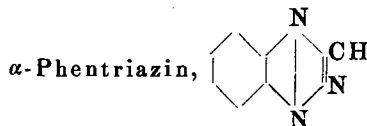
Ueber die Reduction der Formyl- und Monoacetyl-
verbindung des *o*-Nitrophenylhydrazins.

Es war zu erwarten, dass die Reduction der Formylverbindung zu dem bis jetzt noch unbekannt gewesenen α -Phentriazin¹⁾ führen werde, was sich auch bestätigt hat.

Wird die Reduction mit Zinkstaub und Eisessig vorgenommen, so bekommt man nur wenig fassbare Producte. Besser gelingt die Reduction mit 3procentigem Natriumamalgam in saurer alkoholischer Lösung, und die Ausbeute an Phentriazin ist dabei um so besser, je niedriger die Temperatur gehalten wird.

Der Verlauf der Reaction ist wahrscheinlich der folgende: $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO_2 \\ NHNHCHO \end{array} \right.$ giebt bei der Reduction zuerst den Amidokörper, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ NHNHCHO \end{array} \right.$, welcher sich unter Wasserabspaltung condensirt zu $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH-CH \\ || \\ NH-N \end{array} \right.$, zu dem Dihydro- α -phentriazin, das leicht zwei Wasserstoffatome abgiebt und in das Phentriazin übergeht.

Da das Dihydroproduct ein nicht unzersetzt destillirbares Oel ist, so konnte ich es auch nicht in reinem Zustande erhalten.



Die Formylverbindung wurde in so viel Alkohol gelöst, dass beim Erkalten desselben sich nur wenig Krystalle ausschieden. In diese Lösung wird das anderthalbfache der berechneten Menge Natriumamalgam successive eingetragen, Essigsäure in der Weise hinzugefügt, dass das Reactionsgemisch stets saure Reaction zeigt und die Temperatur nicht viel über 30° steigt. Die Lösung wird vom Quecksilber abgossen und auf dem Wasserbade bei gelinder Temperatur der Alkohol verjagt; es verflüchtigt sich dabei die gebildete Base theilweise, was an dem Geruche zu erkennen ist.

Die beim Erkalten erstarrende zurückbleibende Masse wird in wenig Wasser aufgenommen und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Durch überschüssiges Alkali färbt sich die gelbbraune Flüssigkeit dunkelblauviolett. In der Lösung befindet sich ausser dem Phentriazin, auch die Dihydroverbindung. Sie wird deshalb mit Ferricyan-

¹⁾ Widman: Zur Nomenclatur u. s. w. Journ. für prakt. Chem. 1888, 38, 192.

kaliumlösung unter Kühlung so lange versetzt, bis die violette Färbung plötzlich in eine schmutzig gelbrothe umschlägt. Dann versetzt man sie mit viel concentrirter Natronlauge, extrahirt am besten drei bis vier Mal mit Benzol, trocknet mit festem Kali und destillirt das Benzol ab; es hinterbleibt ein dunkles Oel, das beim Erkalten erstarrt.

Dasselbe wird am besten der fractionirten Destillation unterworfen, wobei eine Fraction (A) bei 235—245° übergeht, die zweite (B) aber erst über 360°. (A) erstarrt gleich krystallinisch, (B) bleibt zuerst flüssig und erstarrt nur langsam; man krystallisirt sie aus Benzol um.

Man kann die Körper (A) und (B) auch durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht von einander trennen; es scheidet sich zuerst (B) vollständig in concentrisch gruppirten, farblosen Blättchen aus; dampft man dann das Benzol zum grössten Theil ab, so krystallisirt (A) in radial gruppirten, tiefgelben Nadelchen aus.

Die gelben Nadelchen stellen der Analyse nach das Phentriazin dar. Schmelzpunkt 65—66°.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	64.12	63.85	—	pCt.
H	3.83	4.08	—	»
N	32.06	—	32.17	»

Das α -Phentriazin ist in warmem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten nicht aus. Durch concentrirte Alkalien wird es aber aus der wässrigen Lösung vollständig ausgeschieden; es entsteht zuerst eine Trübung, die sich aber alsbald zu gelben, krystallinischen, voluminösen Flocken absondert. Die Verbindung ist leicht löslich in warmem Aether, kaltem Alkohol und kaltem Benzol. Sie siedet unzersetzt bei 235—240° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig.

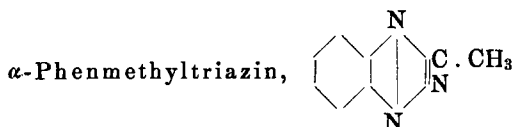
Das Phentriazin besitzt einen eigenthümlichen, angenehmen, sehr charakteristischen Alkaloid-Geruch. Die Basicität ist keine grosse, da beim Erwärmen der wässrigen Lösung der Salze sich der Geruch des Phentriazins entwickelt. Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Die hochsiedende Fraction (B), die aus Benzol in farblosen Blättchen krystallisirt, stellt ein bekanntes Anhydroproduct dar, nämlich das Phenyläthénylamidin.

Bei der Reduction der Formylverbindung bildet sich auch Orthophenylendiamin; dieses erhält man, wenn man das Reactionsproduct mehr als drei bis vier Mal mit Benzol auszieht; dass es *o*-Diamidobenzol ist, wurde durch den Schmelzpunkt 95—96° und durch die Phenanthrenchinonreaction bewiesen. Da nach der Reduction der Alkohol verdampft wird, so wirkt in der Wärme wahrscheinlich die überschüssige Essigsäure auf das vorhandene Phenylendiamin unter Bildung des Anhydroproductes ein. Der Schmelzpunkt der Blättchen

wurde bei 172° gefunden, um 4° tiefer als für Phenyläthylenamidin angegeben ist. Der Stickstoffgehalt stimmt auch für diesen Körper.

	Berechnet	Gefunden
N	21.21	21.43 pCt.



Monoacetylorthonitrophenylhydrazin wurde auf dieselbe Weise wie die entsprechende Formylverbindung reducirt. Beim Verdampfen des Alkohols macht sich ausser einem Alkaloïdgeruch, der dem des Phen-triazins ganz ähnlich ist, noch deutlich der Geruch des Acetamids wahrnehmbar; dieses deutet auf die Bildung von Phenylendiamin hin.

Der nach dem Verjagen des Alkohols zurückbleibende braune Syrup erstarrt krystallinisch beim Erkalten; in Wasser bleibt ein kleiner Theil (A) unlöslich. Die wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Aether mehrmals extrahirt (in den letzten Auszügen befindet sich Phenylendiamin), dann mit festem Kali getrocknet und der Aether abgedunstet. Es bleibt ein dunkelrothes Oel zurück, welches nach einiger Zeit Krystalle ausscheidet; die letzteren vermehren sich mit der Zeit.

Das Oel konnte des unreinen Zustandes wegen nicht analysirt werden; da in ihm aber das dihydrirte Product zu vermuthen war, so habe ich die wässrige Lösung desselben mit Natronlauge versetzt und so lange Ferricyankaliumlösung hinzugegeben, bis die blaviolette Färbung sich in eine schmutzigbraune verwandelte; der Umschlag der Farbe ist ein plötzlicher. Man setzt dann viel Natronlauge hinzu und extrahirt mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers bekommt man dieselben Krystalle ohne Oel, welche sich nach und nach aus dem Oele selbst abscheiden; jedenfalls wird das Oel schon durch den Luftsauerstoff oxydirt; in alkalischer Lösung geht die Oxydation rascher vor sich. Schmelzpunkt 88—89°.

	Ber. für C ₈ H ₇ N ₃	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	66.20	66.02	—	
H	4.82	4.91	—	»
N	28.96	—	29.05	»

Das α -Phenmethyltriazin ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, noch leichter in kaltem Alkohol; ausgiebig löslich in kaltem Aether, reichlich in kaltem Benzol; wenig löslich in heissem Ligroïn. Durch Alkalien wird es aus der wässrigen Lösung ausgeschieden.

Der Geruch ist dem des Phentriazins selbst sehr ähnlich. Die Verbindung siedet nicht ganz ohne Zersetzung bei 250—255°.

Der oben mit »A« bezeichnete unlösliche Rückstand tritt nicht bei jeder Reduction auf. Man reinigt ihn durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol, wobei man schliesslich schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 162° bekommt. Der Stickstoffbestimmung nach ist es die Monoacetylverbindung des Orthoamidophenylhydrazins.

Ber. für C_6H_4	$\begin{matrix} \text{NHNHCOCH}_3 \\ \text{N} \end{matrix}$	Gefunden
N	25.45	25.44 pCt.

Leider hatte ich eine zu geringe Menge von dieser Substanz, um sie ausführlicher zu untersuchen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Universitätslaboratorium Zürich.

500. Aug. Bischler und S. Brodsky: Ueber Metanitro- und Parabromorthonitrophenylhydrazin.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Metanitrophenylhydrazin wurde wie die entsprechende Ortho-Verbindung dargestellt. Der Verlauf der Reaction ist ganz ähnlich, nur wurde bei der Reduction des Diazokörpers eine Abweichung bemerkt. Jeder Tropfen des Zinnchlorürs bringt einen röthlichen, flockigen Niederschlag hervor; derselbe nimmt so lange zu, bis ungefähr die Hälfte der Zinnchlorürlösung hinzugegeben ist; dann nimmt er wiederum ab. Wahrscheinlich wird anfangs der Diazokörper durch die Zinnchlorürlösung ausgeschieden und bei weiterem Zusatz reducirt.

Nach beendigter Reduction wird der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen, in viel heissem Wasser gelöst und durch die warme, braune Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte hellgelbe Lösung scheidet beim Erkalten das salzsaure *m*-Nitrophenylhydrazin in losen, kurzen, durchsichtigen, gelb gefärbten Tafeln aus.

Der Chlorgehalt der exsiccatorgetrockneten Substanz entspricht der Formel $C_6H_4(NO_2)NHNH_2, HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	18.73	18.80 pCt.