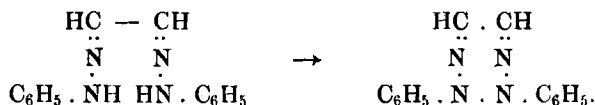


206. H. v. Pechmann: Ueber die Oxydation der Hydrazone und die Bülow'sche Reaction.

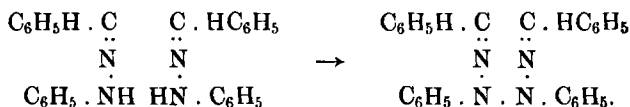
[Notiz aus dem chem. Lab. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 24. April.)

Osazone gehen bekanntlich bei vorsichtiger Oxydation unter Abspaltung der beiden Imidwasserstoffe in ringförmige Tetrazone die sogen. Osotetrazone<sup>1)</sup> über, z. B.:



Die Osotetrazone sind wohlcharakterisirte, tief roth gefärbte Verbindungen, welche, wie früher ausgeführt, als diagnostische Hilfsmittel für den Nachweis von Osazonen von Bedeutung sind. Unter anderem sind sie ausgezeichnet durch ihre Eigenschaft, sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe zu lösen, welche allerdings schnell wieder vorübergeht wegen der Unbeständigkeit der Osotetrazone gegen starke Säuren.

Wenn Hydrazone gegen Oxydationsmittel sich wie Osazone verhalten, so müssen sie unter Verkettung je zweier Moleküle Tetrazone mit offener Kette liefern, Benzaldehydhydrazone z. B.:



Dafür, dass die Reaction wirklich in diesem Sinne verlaufen kann, spricht die Beobachtung, dass bei der Oxydation der Hydrazone in concentrirter Schwefelsäure — der bekannten Bülow'schen Reaction — blaue oder ähnlich gefärbte Lösungen entstehen.

Als Oxydationsmittel für Hydrazone eignet sich nun vorzüglich Amylnitrit. Dasselbe ist nicht nur für die Ausführung der Osazonreaction dem früher benutzten Eisenchlorid oder Dichromat und Essigsäure vorzuziehen, (Glyoxalosazon und seine Homologen werden schon in der Kälte dadurch roth gefärbt), sondern es scheint auch für die Oxydation einfacher Hydrazone zweckmässig zu sein. So erhält man z. B. aus Benzaldehydhydrazone damit das eben formulirte Tetrazone direct in fast analysenreinem Zustand.

Zur Darstellung des Tetrazons übergiesst man das Hydrazone mit Aether oder Ligroin, fügt das gleiche Gewicht Amylnitrit hinzu und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich unter Entwicklung von Stickoxyd das Oxydationsproduct allmählich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2752.



näher charakterisirt, überdies 179 — 180° als Schmelzpunkt angiebt, habe ich seinen Versuch wiederholt und festgestellt, dass das Oxydationsproduct bei 190° schmilzt, von concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe aufgenommen wird und demnach wie übrigens auch *Minunni* annimmt, das oben beschriebene Tetrazon darstellt.

Eine andere Bildungsweise des Tetrazons ist zufälligerweise von *Hrn. L. Frobenius* beobachtet worden. Als derselbe Nitrosophenylhydrazin auf Benzaldehyd einwirken liess, erhielt er nicht das Nitrosamin des Benzaldehydhydrazons,  $C_6H_5CH:N.N(NO)C_6H_5$ , sondern das Tetrazon vom Schmelzpunkt 190°. Diese Reaction ist so zu erklären, dass das zunächst entstehende Nitrosamin hydrolytisch in salpetrige Säure und Hydrazon gespalten und letzteres dann durch die salpetrige Säure weiter zu Tetrazon oxydirt wird.

Amylnitrit wird wohl auch in anderen Fällen als Oxydationsmittel zu empfehlen sein, namentlich wenn es sich darum handelt, Wasser und ähnliche Lösungsmittel auszuschliessen.

*Hrn. Dr. K. Jenisch* habe ich für die Ausführung der vorstehenden Versuche wieder bestens zu danken.

## 207. Lothar Meyer: Ein kleines Laboratoriums-Luftthermometer.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. April.)

Vor einigen Jahren hat *J. T. Bottomley*<sup>1)</sup> ein Luftthermometer beschrieben, das ich in etwas abgeänderter Form seit längerer Zeit benutze und bequem gefunden habe. Da die von mir getroffenen Aenderungen sich mir bewährt haben, möchte ich den Apparat hier kurz beschreiben und abbilden.

Das trockene Luft oder besser Stickstoff enthaltende eigentliche Thermometergefäss *A* steht durch ein nur einige Zehntel Millimeter weites Rohr in Verbindung mit dem Gefässe *B*, das auf seinem oberen nur 1 mm im Lichten messenden Stücke eine eingeritzte Marke *m* trägt. Man kann diese Marke nicht auf der engen Capillare anbringen, weil sich hier das Quecksilber nicht richtig einstellen würde. Die Marke wird aber recht weit oben an *B* angebracht, um den schädlichen Raum möglichst zu verkleinern. Das Gefäss *B* steht durch ein ebenfalls 1 mm weites Rohr mit *C* in Verbindung und durch einen dickwandigen engen Gummischlauch mit dem Quecksilber enthaltenden Gefässe *D*. Letzteres ist auf einem Stücke Kork befestigt,

<sup>1)</sup> Phil. Mag. Aug. 1888, 26, 149.