

umkrystallisiren konnten. Abgesehen davon, zeigte das schliesslich in wohlkrystallisirtem Zustand erhaltene Reactionsproduct die Eigenschaften des Methylformazyls.

Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse beim Hydrazon des Diacetyls,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$ . Wir zweifeln nicht, dass auch hier unter der Einwirkung alkalischen Diazobenzols Methylformazyl gebildet wird; indess ist es nicht gelungen, dasselbe harzfrei zu isoliren<sup>1)</sup>.

## 29. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan.

(Eingegangen am 6. Januar.)

[XII. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

Als erste Repräsentanten »gemischter Azoverbindungen« lehrte bekanntlich V. Meyer<sup>2)</sup> die Producte der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitroparaffine kennen. Die Bildungsgleichung dieser »Nitroalkylazophenyle«:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Na} \cdot (\text{NO}_2) = \text{NaCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n} \cdot (\text{NO}_2)$   
dürfte — obwohl der Beweis gerade für diese Körperklasse noch aussteht — vom Standpunkt unserer jetzigen Erfahrungen aus wohl durch die folgende zu ersetzen sein:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Na}(\text{NO}_2) = \text{NaCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H} : \text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{NO}_2)$   
d. h. die Reactionsproducte sind vermuthlich keine Azokörper, sondern Hydrazone.

Bei der Lectüre der einschlägigen Arbeiten fiel mir auf, dass das als niederstes Glied dieser Reihe beschriebene »Azonitromethylphenyl«, dessen Bildung aus Nitromethan und Diazobenzol sein Entdecker Friese<sup>3)</sup> durch die folgende Gleichung illustriert:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{Na} \cdot \text{NO}_2 = \text{NaNO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$   
in seinen Eigenschaften von sämmtlichen Homologen in auffälliger Weise abweicht und — im Gegensatz zu letzteren — eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den Formazylverbindungen besitzt; ich unternahm daher — einen Irrthum Friese's für möglich haltend — eine Revision seiner Arbeit.

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei auf einen Druckfehler (diese Berichte 26, 2785) hingewiesen; auf Zeile 7 von unten ist vor »flüchtig« das Wort »nichts« einzuschieben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 8, 751.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 8, 1078.



organischen Chemie«, zeigte alle von Friese angegebenen Eigenschaften. Nur bezüglich des Schmelzpunktes ( $153^{\circ}$ ) ist zu bemerken, dass er in hohem Maasse von der Art des Erhitzens abhängt und bei schneller Ausführung bis  $161^{\circ}$  hinaufgetrieben werden kann.

Im Uebrigen gleicht das Nitroformazyl dem Formazylmethyl- oder phenylketon so sehr, dass man es von diesen Körpern kaum unterscheiden kann. Diese Aehnlichkeit bezieht sich auf Farbe, Glanz, Krystallgruppierung, Löslichkeitsverhältnisse, Verhalten gegen conc. Schwefelsäure etc. Ein wesentlicher Unterschied besteht nur darin, dass Nitroformazyl die Eigenschaften einer starken Säure besitzt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}N_5H_{11}O_2$ .

Procente: C 57.99, H 4.09, N 26.02.

Gef. » » 57.85, 57.87, 57.91, » 4.92, 4.61, 4.13, » 26.02, 26.20.

Ber. für  $C_7H_7N_3O_2$ .

Procente: C 50.91, H 4.24, N 25.44.

Die Verbrennung (das gilt für die meisten Formazylverbindungen) erfordert grosse Sorgfalt; wenn man nicht mit viel gepulvertem Kupferoxyd mischt und vor allem eine sehr lange Reductionsspirale anwendet, wird der Kohlenstoffgehalt  $1-1\frac{1}{2}$  pCt. zu hoch gefunden und in der Absorptionslauge ist salpétrige Säure nachweisbar. Da man gut thut, die Mischung möglichst sorgfältig im Mörser vorzunehmen, wird leicht auch zu viel Wasserstoff gefunden.

Zur Darstellung des Nitroformazyls ist es übrigens unnöthig, mit dem reinen Natriumsalz des Nitromethans (welches im vergangenen Sommer einmal eine ziemlich heftige Explosion verursachte) zu arbeiten; ich verfuhr folgendermaassen: eine alkalische<sup>1)</sup>, aus 9.3 Anilin bereitete Diazobenzollösung wurde unter guter Kühlung und fleissigem Rühren zu einer aus 6.1 g Nitromethan und der erforderlichen Menge Kalilauge bereiteten Kaliumnitromethanlösung gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sehr bald tiefroth und scheidet schaumig aufgetriebene hellrothe Massen ab, welche man durch Herausfischen mit einem Hornspatel leicht beseitigen kann. Auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich das Nitroformazyl nun als rother Harzklumpen ab, welcher von selbst bald hart und krystallinisch wird und zum grössten Theil mit einem Löffel herausgenommen werden kann; der Rest wird auf einem Filter gesammelt. Nachdem die Substanz gründlich mit Eisstücken durchgearbeitet worden und durch wiederholtes Decantiren von anhaftender Lauge befreit ist, braucht sie blos ein- oder zweimal aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt zu werden, um chemisch

<sup>1)</sup> Ueber »alkalische Diazolösung« s. diese Berichte 25, 3549. Obwohl die Theorie 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Nitromethan verlangt, hat es sich als ebenso vortheilhaft erwiesen, äquimoleculare Mengen auf einander wirken zu lassen. Die Ausbeute ist übrigens besser, wenn man die Nitromethanlösung zum Diazobenzol giebt.

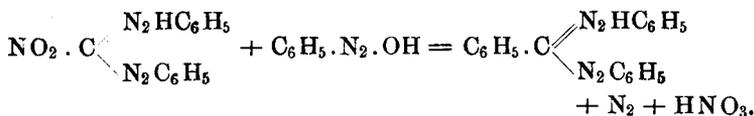
rein zu sein. Das Alkaliunlösliche ist — obwohl nicht übel aussehend — so reichlich mit Harz durchsetzt, dass noch so oft wiederholtes Umkrystallisiren bisher zu keinem wohldefinierten Körper geführt hat. Die Farbe, mit welcher es sich in conc. Schwefelsäure löst, nähert sich mit zunehmender Reinheit immer mehr der für das Phenylazoformazyl charakteristischen; es war aber nicht möglich, diese Substanz, deren Entstehen sehr wahrscheinlich ist, in reinem Zustand zu isoliren.

Auch wenn man Nitromethan und Diazobenzol in essigsaurer Lösung zur Einwirkung bringt, entsteht Nitroformazyl. Man liess eine schwach saure Diazolösung (aus 9.13 g Anilin) langsam und unter Kühlung zu Nitromethan (6.1 g), welches unter Zusatz von viel Natriumacetat in 50 procentiger Essigsäure gelöst war, hinzufliessen.

Die Flüssigkeit färbt sich nach einiger Zeit orange-gelb, dann roth, und nach etwa zweistündigem Stehen (bei 0°) hat sich ein rothes, nach kurzer Behandlung mit Eis fest werdendes Harz abgeschieden, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol alle Eigenschaften des reinen Nitroformazyls zeigte.

#### *Ueberführung von Nitroformazyl in Phenylformazyl.*

Obschon Zusammensetzung und Entstehungsbedingungen kaum einen Zweifel lassen, dass der Friese'sche Körper als Nitroformazyl aufzufassen ist, war doch eine Bestätigung auf anderem Wege erwünscht. Dieselbe hat sich durch Ueberführung in eine bekannte Formazylverbindung erbringen lassen. Ueberlässt man nämlich das Nitroformazyl der Einwirkung einer alkalischen Diazolösung, so wird die Nitrogruppe eliminirt und durch Phenyl ersetzt; der resultirende Körper ist identisch mit dem von v. Pechmann<sup>1)</sup> flüchtig erwähnten Phenylformazyl.



2.7 g Nitroformazyl wurden in alkoholischem Kali (40 ccm abs. Alkohol und 4 g Aetzkali) gelöst und in etwa ein Liter Wasser von 0° gegossen. Diese Flüssigkeit wurde zu einer alkalischen Diazolösung (aus 1 g Anilin bereitet) hinzugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich eine schwarzrothe Masse ab, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol ein ähnliches Verhalten zeigte wie das oben erwähnte »Alkaliunlösliche« und wahrscheinlich ebenfalls Phenylazoformazyl enthält. Das Filtrat dieser Abscheidung hatte nach weiterem (etwa

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3180. Einer Privatmittheilung zufolge hat Herr v. Pechmann diese Substanz inzwischen genauer untersucht.

48 stündigem) Stehen bei Winterkälte ein metallisch glänzendes, braunes Pulver abgesetzt, welches — völlig harzfrei — schon nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol in prachtvoll bronze-glänzenden, violettbraunen Blättchen erschien, die nach dem Trocknen intensiv grünen metallischen Reflex zeigten, sich in organischen Solventien mit bordeauxrother Farbe lösten, bei 174—175° schmolzen, kurz alle Eigenschaften des Phenylformazyls zeigten. Insbesondere traf auch das sehr charakteristische Verhalten gegen conc. Schwefelsäure zu: die gelbbraune Lösung wird auf Zusatz reichlicherer Substanzmengen tiefgrün und bildet nach Hinzufügung richtig bemessener Quantitäten Wasser carmoisinrothe Schlieren; viel Wasser fällt schliesslich lichtgelbe, leicht in Aether lösliche Flocken.

Versetzt man die alkoholische Phenylformazyl-Lösung mit Silbernitrat und einigen Tropfen stark verdünnten Ammoniaks, so fällt das Silbersalz als schön violetter Niederschlag aus; beim Kochen entfärbt sich die Lösung unter Silberabscheidung.

Zum Vergleich aus alkoholisch-alkalischem Benzaldehydrazon und Diazobenzol dargestelltes Phenylformazyl verhielt sich in allen Stücken ebenso.

Die Umsetzung des Nitroformazyls ist übrigens nur eine äusserst unvollständige. Die geringe Menge gleichzeitig entstehender Salpetersäure konnte daher auch nur mittels der Diphenylaminreaction erkannt werden.

*Nitroformaldehydrozon*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ <sup>1)</sup>.

Auch das Product der Einwirkung gleicher Moleküle Nitromethan und Diazobenzol von der Formel  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ , welches Friese irrthümlicherweise in Händen zu haben glaubte, kann unter bestimmten Bedingungen — nämlich beim Arbeiten in salzsaurer Lösung — erhalten werden. Wie zu erwarten, hat dasselbe ganz andere Eigenschaften wie das Nitroformazyl.

Eine salzsaure Diazolösung (aus 9.3 g Anilin) wird zu Nitromethan (6.1 g), welches in der gerade nöthigen Menge Alkali gelöst ist, hinzugegeben; die resultirende Flüssigkeit ist sauer. Sofort tritt eine ölige, anfangs hellgelbe, später orangegelbe Abscheidung ein, welche nach kurzer Zeit zu einem schweren, zu Boden sinkenden Pulver erstarrt. Man filtrirt nach etwa 15 Minuten ab. Aether entzieht dem Filtrat eine weitere Menge des nämlichen Körpers. Durch wiederholte Krystallisation aus stark verdünntem Alkohol und zum Schluss aus Benzol-Ligroin kann die Substanz gereinigt werden. Sie

<sup>1)</sup> Bezüglich der Formel vergl. den Anfang dieser Mittheilung. Sehr geringe Mengen des Hydrazons scheinen auch neben Nitroformazyl zu entstehen, wenn man (s. oben) die Reaction in alkalischer Lösung durchführt. Hr. Blaskopf untersucht diese Frage augenblicklich.

krystallisirt in glänzenden, gelben Nadelchen vom Schmp. 84—85°, welche sich in Ligroin schwer, in den übrigen Solventien leicht und selbst in Wasser nicht ganz unbeträchtlich lösen. Alkalien nehmen sie mit rother Farbe auf und setzen sie auf Säurezusatz in gelben Flocken wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit ihnen eine rothe Flüssigkeit. In ihrer Eigenschaft als Hydrazon giebt die Substanz ein Silbersalz, welches als gelber Niederschlag ausfällt, wenn man zu ihrer alkoholischen, mit Silbernitrat versetzten Lösung einige Tropfen ammoniakalischen Wassers hinzufügt.

Analyse des Hydrazons:

Ber. für  $C_7H_7N_3O_2$ .

Procente: C 50.91, H 4.24, N 25.44.

Gef. » » 50.80, » 4.24, » 25.37.

Uebrigens entsteht auch in salzsaurer Lösung aus Nitromethan und Diazobenzol neben dem Hydrazon etwas Nitroformazyl, wovon man sich überzeugt, wenn man die Reactionsflüssigkeit ohne vorherige Filtration (s. oben) ausäthert. Nimmt man den Aetherrückstand in möglichst wenig Alkohol auf, so scheiden sich bei starker Abkühlung rothe Nadeln ab, welche nach abermaligem Umlösen den Schmelzpunkt 161° und auch im Uebrigen alle Eigenschaften des Nitroformazyls zeigen. Aus dem Filtrat kann durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol sowohl Nitroformaldehydrazon wie Nitroformazyl erhalten werden.

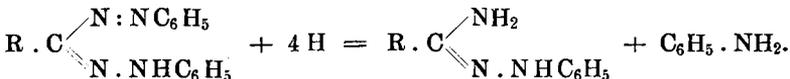
Beide Substanzen (die erstere wurde bisher nur in gerade zur Analyse reichender Menge dargestellt) sollen im hiesigen Laboratorium näher untersucht werden.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

### 30. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss des Benzenylamidoxims.

(Eingegangen am 6. Januar.)

An mehreren Beispielen ist gezeigt worden, dass sich Formazylverbindungen unter der Einwirkung schwach reducirender Agentien in Substanzen verwandeln, welche wegen ihrer Structuranalogie mit den Amidoximen als Amidrazone bezeichnet wurden:



Gleichzeitig ist auch der Nachweis erbracht, dass Repräsentanten dieser Körperklasse bereits seit längerer Zeit in Form der beiden Cyanphenylhydrazine bekannt sind.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2388, 2783, 2789.