

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.

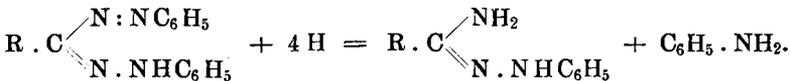
Beide Substanzen (die erstere wurde bisher nur in gerade zur Analyse reichender Menge dargestellt) sollen im hiesigen Laboratorium näher untersucht werden.

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:



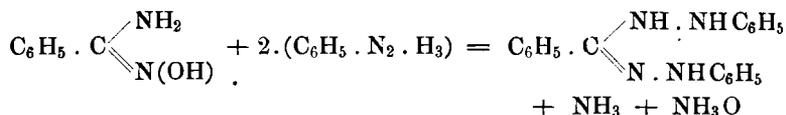
Gleichzeitig ist auch der Nachweis erbracht, dass Repräsentanten dieser Körperklasse bereits seit längerer Zeit in Form der beiden Cyanphenylhydrazine bekannt sind.<sup>1)</sup>

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

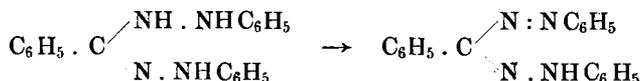
Nachdem nun verschiedene Versuche zur Synthese der Amidrazone aus Nitrilen und Phenylhydrazin bisher ohne Erfolg geblieben sind, bemühte ich mich, diese Substanzen aus den Amidoximen mittels Phenylhydrazin herzustellen.

Die Reaction verlief aber in unerwarteter Weise. Aus Benzenylamidoxim entstanden zwei Substanzen, von welchen keine das gesuchte Phenylamidrazone repräsentirt: prachtvoll violettbraune, metallglänzende Blättchen von der Formel  $C_{19}H_{16}N_4$  neben farblosen, atlasglänzenden Prismen von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}N_2O$ . Erstere erwiesen sich identisch mit Phenylformazyl, letztere mit symmetrischem Benzoylphenylhydrazin.

Die Erklärung ist naheliegender. Das Phenylhydrazin erzeugt zunächst substituierend ein Hydrazonhydrazid:

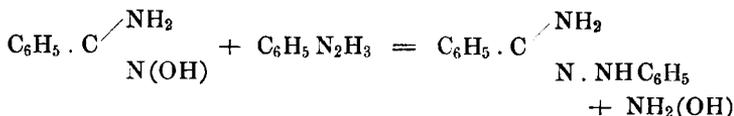


welches — darüber liegen ja bereits Erfahrungen<sup>1)</sup> vor — durch Oxydation (wohl mit Hülfe des deplacirten Hydroxylamins) in Phenylformazyl übergeht:

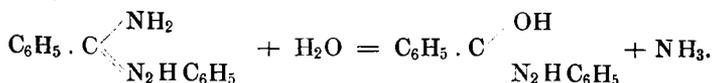


(In den Amidoximen liegt also ein neues und voraussichtlich allgemein anwendbares Material zur Darstellung von Formazylverbindungen vor.)

Neben der totalen findet aber auch eine partielle Substitution durch das Phenylhydrazin statt, deren Product das gesuchte Phenylamidrazone wäre:

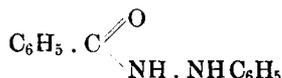
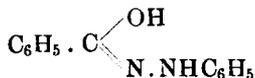


wenn nicht die Amingruppe gleichzeitig durch Hydroxyl ersetzt würde:



<sup>1)</sup> So beobachtete v. Pechmann die Bildung von Formazylwasserstoff aus Ameisenäther und Phenylhydrazin; auch hier entsteht nach v. Pechmann intermediär ein Hydrazonhydrazid,  $H \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH \cdot NH C_6H_5 \\ \searrow N \cdot NH C_6H_5 \end{array}$ . (Diese Ber. 25, 3179.)

Es entsteht daher ein der Benzhydroxamsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NOH} \end{array}$ , analoger Körper, welcher die tautomere Form des Benzoylphenylhydrazins repräsentirt:



und daher mit diesem identisch ist.

#### *Phenylformazyl.*

6 g Benzenylamidoxim, 40 g zehncprocentige Essigsäure und 6 g Phenylhydrazin wurden unter Rückfluss auf kochendem Wasserbad erhitzt. Die nach wenigen Augenblicken beginnende Abscheidung des Farbstoffs ist nach 30—40 Minuten nahezu beendet. Nachdem derselbe von der siedenden Lösung filtrirt und mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen ist, ist er nahezu — nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol vollkommen rein. Er wurde durch Schmelzpunkt (174—175°), Farbe, Löslichkeit, Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, Silbernitrat etc. identificirt. Die analytische Bestätigung ist folgende:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$

Procente:	C 76	H 5.33	N 18.66
Gef. »	» 76.2	» 5.81	» 18.92.

Das Filtrat wird weiter gekocht; sollte es noch etwas Phenylformazyl abscheiden, was man sogleich an dem intensivgrünen Bronzeglantz erkennt, so muss nochmals heiss filtrirt werden. Nach weiterem, etwa einstündigem Erhitzen lässt man erkalten und findet dann das

#### *Benzoylphenylhydrazin*

als braunes, schweres Oel — durch Farbstoffbeimengung verunreinigt — am Boden abgesetzt. Nachdem es durch längere Abkühlung nahezu vollständig zum Erstarren gebracht ist, wird es auf porösen Platten abgesaugt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die beim Erkalten anschliessenden atlasglänzenden, flachen Nadeln zeigen sämtliche Eigenschaften des symmetrischen Benzoylphenylhydrazins, <sup>1)</sup> welches Vergleichs halber aus Benzoylchlorid und Phenylhydrazin dargestellt wurde.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$

Procente:	C 73.58	H 5.66	N 13.21
Gef. »	» 73.06	» 6.58	» 13.43.

Aus dem Filtrat des Benzoylphenylhydrazins können durch Erhitzen mit nachträglich hinzugesetztem Phenylhydrazin und Essigsäure

<sup>1)</sup> Zu denen auch die Reduction heisser Fehling'scher Lösung gehört.

weitere Mengen dieses Reactionsproducts und eventuell auch noch Phenylformazyl gewonnen werden.

Bei der Ausführung dieser und der in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche hatte ich mich der geschickten Assistenz des Herrn Dr. Kuhlemann zu erfreuen.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. d. eidgen. Polytechnicums.

### 31. Alex Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[Zehnte Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Januar.)

Zur elektrolytischen Bestimmung des Bleies.

Die Abscheidung des Bleies als Superoxyd erfordert bekanntlich die genaue Einhaltung verschiedener Bedingungen. Nach den Angaben, welche wir Luckow verdanken, ist zur vollständigen Oxydation zu Superoxyd zunächst eine gewisse Menge von Salpetersäure erforderlich. Die letztere richtet sich, wie zuerst im elektrochemischen Laboratorium der Münchener technischen Hochschule festgestellt wurde, nach der Temperatur der Flüssigkeit und der anzuwendenden Stromdichte. Bezüglich der letzteren wurde ermittelt, dass dieselbe abhängig ist von der Beschaffenheit der Anode; bei sehr glatter Oberfläche darf dieselbe nur 0.05 Ampère (pro 100 qcm Elektrodenoberfläche), sonst 0.5 Ampère betragen.<sup>1)</sup> Selbst bei Einhaltung der Bedingungen ist die Menge von Blei, welche man als Superoxyd festhaftend niederschlagen kann, eine relativ geringe.<sup>2)</sup> Die rasche Abscheidung von grösseren Mengen von Bleisuperoxyd, vollständig festhaftend wie ein Metall, gelingt nun ohne weiteres, wenn man die als Anode dienende Platinschale auf der Innenseite mittels eines Sandstrahlgebläses mattirt.<sup>3)</sup> Bei Anwendung dieser Schalen ist es möglich, innerhalb wenig Stunden, Mengen bis 4 g Bleisuperoxyd, auf 100 qcm Oberfläche, mit einem Strome von 1.5 Ampère niederzuschlagen. Zur Ausführung der Blei-

<sup>1)</sup> Die näheren Angaben sind in meinem Handbuch der Elektrolyse (S. 89) enthalten.

<sup>2)</sup> Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen beträgt dieselbe im Maximum 0.15 g PbO<sub>2</sub> pro 100 qcm Oberfläche, während nach den Mittheilungen von Dr. Cohen (Chem.-Ztg. 1893, No. 98) bis 0.3 g abgeschieden werden können.

<sup>3)</sup> Die Platinschmelze von G. Siebert in Hanau hat auf meine Veranlassung die Mattirung in gedachter Art tadellos ausgeführt. Derartig mattirte Schalen sind selbstverständlich zu jeder anderen elektrolytischen Bestimmung verwendbar.