

Jodwasserstoffsäures Coniin 2 Stunden erhitzt lieferte nur 0.3 pCt. auf Methyl umgerechnet. Ausserdem war die Substanz nahezu intact geblieben.

Wir gedenken nun diese Methode noch bei einer ganzen Reihe von Körpern anzuwenden, um einerseits die Brauchbarkeit des Verfahrens zu erproben und andererseits in einigen zweifelhaften Fällen eine Entscheidung treffen zu können.

Enthält eine Base ausserdem Methylgruppen, so werden beide Bestimmungen nach einander gemacht werden können, ohne dass die Nothwendigkeit vorläge, die sogen. Norverbindung rein darzustellen. Uebrigens könnte das Erhitzen der Hydrojodide zumal im Vacuum auch dazu verwendet werden, bei vielen Basen die entsprechenden alkylfreien Körper darzustellen, eine Aufgabe, die bis jetzt in einzelnen Fällen wohl gelöst wurde, für die wir aber noch keine allgemeine Methode besitzen.

Wir haben die begründete Hoffnung, die Methode in der Art ausarbeiten zu können, dass wir auch mehrere am Stickstoff gebundene Alkylgruppen werden quantitativ bestimmen können.

Vielleicht ergibt sich auch die Möglichkeit, den quaternären vom tertiären Stickstoff zu unterscheiden, und wir behalten uns diesbezügliche Versuche vor.

Schliesslich möchten wir noch bemerken, dass durch die oben angeführten Thatsachen die Erklärung, die Michaël<sup>1)</sup> von der sogen. Atomwanderung bei der Darstellung der Homologen des Pyridins und Chinolins gegeben hat, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Wien, I. Chem. Univ.-Laboratorium.

### 57. H. v. Pechmann: Ueber die Bildungsweisen der Formazylverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Formazylverbindungen, d. h. Körper, welche die einwerthige

»Formazylgruppe«  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{N} : \text{N} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{N} \text{H} \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array}$  enthalten, sind bis jetzt auf

zwei Wegen erhalten worden:

1. Aus Phenylhydrazonen und Diazobenzol meist in alkalischer Lösung:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2107.

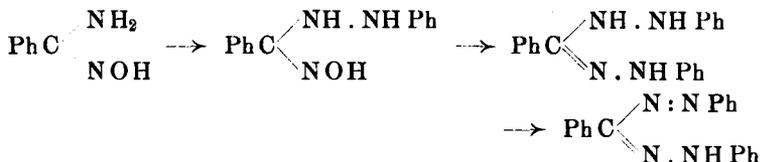


Nach dieser Reaction sind alle bisher beschriebenen Formazylderivaten dargestellt worden. Die directe Bildung von Formazylderivaten aus Diazobenzol und gewissen Säuren, Ketonen, Aldehyden u. s. w. gehört in dieselbe Kategorie, weil dabei immer ein Phenylhydrazon als Zwischenproduct auftritt.

2. Aus Phenylhydraziden und Phenylhydrazin und spontaner, wohl auch durch Phenylhydrazin begünstigter Oxydation des zunächst entstehenden Hydrazides unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen. Hierher gehört die von mir <sup>2)</sup> beobachtete Bildung von Formazylwasserstoff durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *s*-Formylphenylhydrazin oder Ameisenester, welcher dabei zuerst in jenes Hydrazid verwandelt wird:



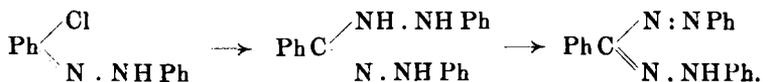
Analog verläuft wahrscheinlich auch die von Bamberger im vorletzten Heft dieser Berichte <sup>3)</sup> beschriebene Bildung von Formazylobenzol aus Benzenylamidoxim und Phenylhydrazin:



Als Gegenstück zu der vorstehenden Reaction kann eine

3. Bildungsweise gelten, welche auf der Einwirkung gewisser Phenylhydrazone auf Phenylhydrazin beruht.

Dieselbe ist bisher an einem einzigen, leicht zu verallgemeinernden Beispiel verfolgt worden. Lässt man nämlich das Phenylhydrazon des Benzoylchlorides,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{NH C}_6\text{H}_5$ , auf Phenylhydrazin einwirken, so erhält man salzsaures Phenylhydrazin und ein Hydrazid, welches durch Verlust zweier Wasserstoffatome in Formazylobenzol übergeht:



<sup>1)</sup> R repräsentirt ein beliebiges Radical, X ein Wasserstoffatom oder eine durch alkalisches Diazobenzol abspaltbare Atomgruppe, wie  $\text{COOH}$  u. a.,  $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ .

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3179.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 160.

Chloromethylbenzenphenylhydrazon<sup>1)</sup>,

Dieser Körper, das Phenylhydrazon des Benzoylchlorides, steht zum *s*-Benzoylphenylhydrazin in denselben Beziehungen wie das Benzanilidimidechlorid zum Benzanilid, weshalb er auch als *s*-Benzoylphenylhydrazinimidechlorid bezeichnet werden könnte:



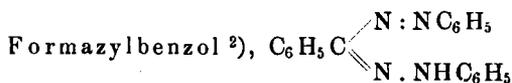
Demgemäss erhält man ihn auch durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf *s*-Benzoylphenylhydrazin. Das als Nebenproduct entstehende Phosphoroxychlorid kann selbst im Vacuum nicht abdestillirt werden, weshalb das Reactionsproduct vorsichtig mit Alkohol oder Phenol behandelt wird. Dabei können vier Verbindungen entstehen: 1) das obige Chlorid, 2) ein in Prismen oder verfilzten Nadeln krystallisirendes chlorfreies Product, Schmp. 131°, 3) ein in verfilzten Nadeln krystallisirender, phosphorhaltiger Körper, Schmp. 161°, 4) *s*-Benzoylphenylhydrazin.

Das Chlorid krystallisirt aus Aceton in durchsichtigen, farblosen Prismen, Schmp. 131°.

Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$ .

Procente: C 67.7, H 4.8, N 12.1, Cl 15.4,  
Gef. » » 67.8, 67.3, » 5.1, 4.9, » 12.1, 12.1, » 15.8, 15.2, 15.5.

Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ist es gegen diese Agentien ziemlich beständig. Beim Kochen damit verhält es sich wie ein Säurechlorid und liefert, am glattesten mit Alkalien, *s*-Benzoylphenylhydrazin, vom Schmp. 168°. Es giebt die Bülow'sche Reaction.



fällt quantitativ in rothen Krystallen aus, wenn man das Chlorid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden mit überschüssigem Phenylhydrazin stehen lässt. Es besitzt Habitus, Schmelzpunkt (174.5°) und alle Eigenschaften des aus Benzylidenphenylhydrazon und alkalischem Diazobenzol dargestellten Formazylbenzols, welches gegenwärtig untersucht und bei einer anderen Gelegenheit beschrieben werden wird.

Die vorstehenden Versuche hat Hr. Dr. L. Seeberger im Juli 1893 ausgeführt, wofür ich ihm bestens danke. Hr. Paul Runge wird die Untersuchung fortsetzen.

<sup>1)</sup> Neue Nomenclatur.

<sup>2)</sup> Diese Bezeichnung ist consequenter als Phenylformazyl.