

Glyoxalosotetrazon

entsteht. Diese früher von mir nur flüchtig erwähnte Verbindung¹⁾ ist früher nicht analysirt worden. Aus kochendem Aceton oder Alkohol krystallisirt sie in charakteristischen, dunkelrothen, fast schwarzen Blättchen, Schmelzpunkt 152°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4$.

Procente: C 71.2, H 5.1, N 23.7.

Gef. » » 70.9, » 5.3, » 23.9.

Bei vorstehenden Versuchen bin ich zuerst von Hrn. Dr. A. Nold und dann von Hrn. W. Schmitz unterstützt worden, wofür ich denselben bestens danke.

440. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol²⁾.

(Vorläufige Mittheilung.)

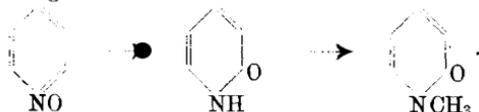
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Während Diazomethan durch Nitrosamine nicht angegriffen wird, wirkt es, wie ich vor einiger Zeit erwähnt habe³⁾, auf Nitrosobenzol lebhaft ein. Die Reaction verläuft in ätherischer Lösung unter Stickstoffentwicklung und Temperaturerhöhung und führt zu einer in goldgelben Nadeln krystallisirenden Verbindung, deren Studium der Gegenstand dieser Arbeit war.

Zur Aufklärung des Processes waren zunächst zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen:

1) Da die Reaction unter denselben Erscheinungen wie die Methylierung von Hydroxyl, Imid u. s. w. durch Diazomethan verläuft, so glaubte ich anfänglich, dass auch hier eine Methylierung, d. h. Ersatz eines Wasserstoffatoms des Nitrosobenzols durch Methyl, stattfindet. Dies ist aber nur möglich, wenn das Nitrosobenzol nicht als solches, sondern in Form eines isomeren Chinonimids reagirt, und zwar als *o*-Chinonimid, weil *p*-Nitrosotoluol dasselbe Verhalten wie Nitrosobenzol zeigt:



Diese Vermuthung gewann an Wahrscheinlichkeit, als festgestellt wurde, dass diorthosubstituirte Nitrosobenzole, wie Nitrosomesitylen

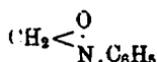
¹⁾ Diese Berichte 21, 2756.

²⁾ G. Mitth. über Diazomethan.

³⁾ Diese Berichte 28, 860.

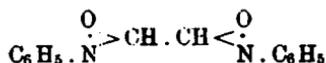
oder die Nitrosoverbindung des symmetrischen Dimethyl-*m*-xylidins durch Diazomethan nicht verändert werden. Trotzdem zeigte sich, dass der Process in anderem Sinn verlaufen muss.

2) Die zweite Möglichkeit erinnert an das Verhalten gewisser Doppelbindungen, wie C:C, C:S (nicht C:O), welche mit Diazomethan Additionsproducte liefern, die bei höherer Temperatur ihren Stickstoff abspalten unter Bildung eines Dreirings¹⁾. Ebenso, nur mit dem Unterschied, dass das Additionsproduct den Stickstoff viel leichter verliert, konnte sich die Gruppe N:O verhalten. Der Körper aus Nitrosobenzol und Diazomethan dürfte dann in der Formel



seinen Ausdruck finden.

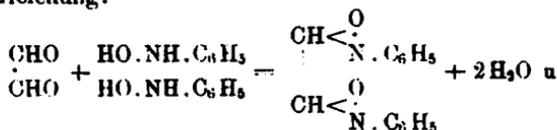
Aber auch diese Vermuthung ist nicht ganz zutreffend. Das Reactionsproduct erwies sich nämlich als bimolekular, entstanden durch Condensation zweier Moleküle obiger Verbindung unter Verlust zweier Wasserstoffatome. Unter den möglichen Formeln für die neue Verbindung erscheint nach den bisherigen Beobachtungen die Formel



am wahrscheinlichsten, welche indessen noch mit allem Vorbehalt gegeben sei. Die Condensation verläuft vielleicht unter der oxydierenden Wirkung des Nitrosokörpers, wofür spricht, dass bei Anwendung molekularer Mengen die Ausbeute ca. 50 pCt. der Theorie beträgt und als Nebenproduct Phenylhydroxylamin auftritt. Der Process erinnert im Effect an die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Umwandlung von Formaldehyd in ein Glyoxalderivat und kann daher nicht besonders überraschen. Ferner erinnert er auch an die von Curtius²⁾ beschriebene Verwandlung von Diazoessigester in Fumarsäureester.

Von den experimentellen Beobachtungen, welche für obige Formel sprechen, seien einstweilen nur drei angeführt:

- 1) Die Spaltung der Verbindung durch Säuren oder Phenylhydrazin in Glyoxal und Phenylhydroxylamin,
- 2) ihre Synthese aus den ebengenannten Spaltungsproducten nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 27, 189; 29, 2588.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 39, 55--58.

3) ihre Umlagerung in Oxanilid, resp. Abkömmlinge desselben, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid.

Die Verbindung kann als

Glyoxim-*N*-phenyläther

bezeichnet werden. Goldgelbe Nadeln aus Alkohol, welche bei 182—183° schmelzen. Vorläufig seien noch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung mitgetheilt.

Analyse: Ber. f. obige Formel: $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

Proc.: C 70.0, H 5.0, N 11.7.

Analyse: Ber. für die um 2 H reichere Formel: $C_{14}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 69.4, H 5.8, N 11.6.

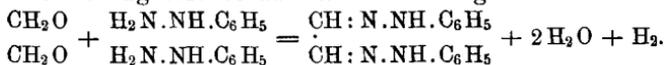
Gef. » » 70.5, » 5.1, » 12.05.

Molekulargewicht. Bei der Zersetzlichkeit der Verbindung wurde zur Bestimmung ihr Dibromderivat gewählt; es lieferte im erstarrten Phenol folgende Zahlen:

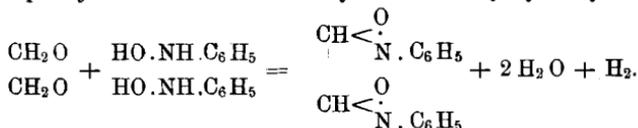
Ber. für $C_{14}H_{10}Br_2N_2O_2$: 398.

Gef. 356. 345. 367.

In der vorhergehenden Mittheilung wurde gezeigt, dass Formaldehyd und Phenylhydrazin Glyoxalosazon liefern können, was durch folgende Gleichung veranschaulicht werden möge:



Das Analogon dieses Vorganges wäre die Entstehung von Glyoxim-*N*-phenyläther aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin:



In der That lässt sich diese Reaction verwirklichen, wie aus einer kurzen Publication von E. Bamberger in der Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich¹⁾ hervorgeht, welcher Glyoxim-*N*-phenyläther aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin erhalten hat; diese Bildungsweise des Körpers befindet sich nach dem Vorstehenden ebenfalls mit der einstweilen vorgeschlagenen Formel im Einklang. Nachdem Bamberger die ersten Angaben über die neue Verbindung veröffentlicht hat, breche ich die weiteren Versuche ab und werde nur über die schon gemachten Beobachtungen, welche die Aufklärung der aus Diazomethan und Nitrosoverbindungen entstehenden Körper zum Zweck hatten, sowie namentlich auch über Abkömmlinge des Nitrosophenols, Nitrosodimethylanilins o. dgl., demnächst berichten. Bei der Untersuchung haben sich Hr. Dr. Aug. Nold, sowie die HHrn. W. Schmitz und E. Seel betheilig.

¹⁾ 1896, 178.