

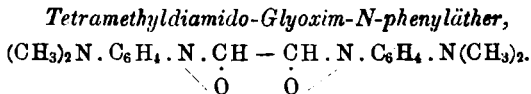
58. H. v. Pechmann und Wilhelm Schmitz: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosobasen¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

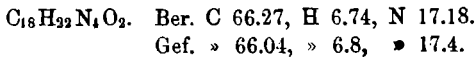
Nachdem die Reactionsfähigkeit des Diazomethans gegen Nitrosobenzol²⁾ festgestellt war, wurde auch das Verhalten jener Verbindung gegen aromatische Nitrosobasen, zunächst gegen Nitrosomethylanilin, dann gegen Nitrosoanilin, Nitrosodiäthylanilin und *m*-Oxy-nitrosodiäthylanilin untersucht.

Die Versuche führten zu Substanzen, welche die allgemeinen Reactionen des aus Diazomethan und Nitrosobenzol entstehenden Glyoxim-*N*-phenyläthers zeigen, sich von demselben nur durch ihre rothe Farbe und ihren basischen Charakter unterscheiden und daher als Derivate jener Verbindung zu betrachten sind.



In die ätherische Diazomethanlösung, welche je 10 ccm Nitrosomethylurethan liefert, wurden allmählich je 6 g gepulvertes reines Nitrosodimethylanilin eingetragen, worauf unter lebhafter Stickstoffentwicklung fast augenblicklich ein dunkelrothes Pulver ausfällt; dasselbe beträgt nach dem Auswaschen mit Aether gegen 6.5 g und enthält über 60 pCt. des Glyoximäthers. Zur Isolirung desselben wird das Rohproduct entweder im Soxhlet mit Chloroform extrahirt, aus welchem es beim Erkalten in glänzenden, rothen Nadelchen sich abscheidet, oder aus seiner Lösung in Eisessig durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Aus der Mutterlauge lässt sich eine Base in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 224—225° isoliren, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Die neue Verbindung wird nur von Alkohol und Chloroform mit rother, von Eisessig mit violetter Farbe gelöst und krystallisirt in rothen Nadelchen, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen.



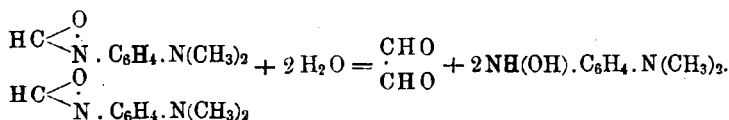
Verhalten gegen Mineralsäuren.

Von verdünnten Mineralsäuren wird der Körper mit braunrother Farbe aufgenommen und fast gleichzeitig in demselben Sinne wie der

¹⁾ VIII. Mittheilung über Diazomethan.

²⁾ Diese Berichte 30, 2461, 2871.

Glyoxim-*N*-phenyläther zersetzt. Als Spaltproducte entstehen zunächst zweifellos Glyoxal und *p*-Dimethylamidophenylhydroxylamin,

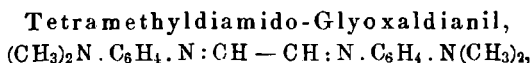


An Stelle des letzteren treten aber Nitrosodimethylanilin und Amidodimethylanilin auf; ein Verhalten, welches an die Verwandlung der Aldehyde in Alkohole und Säuren erinnert:



Hr. Prof. E. Bamberger hat nach gütiger Privatmittheilung diese Reaction in anderen Fällen ebenfalls schon beobachtet.

1 Theil Glyoximäther wird mit der 10-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure übergossen, worauf unter Erwärmung Lösung eintritt. Aus der mit Eis gekühlten Flüssigkeit krystallisirt salzsaures Nitrosodimethylanilin aus. Das braunrothe Filtrat enthält Glyoxal und Amidodimethylanilin. Neutralisirt man es mit Soda-lösung, so entsteht ein rothgelber Niederschlag, der das *p*-Amidodimethylanilinderivat des Glyoxals ist und als



bezeichnet werden kann. Dafür spricht die Entstehung desselben Körpers durch Mischen von Glyoxal und *p*-Amidodimethylanilin in neutraler oder sodaalkalischer Lösung. Das Anil krystallisirt aus heissem Xylol in gelbbraunen Blättchen, Schmp. 256—257°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Ber. C 73.47, H 7.48, N 19.05.

Gef. » 73.47, » 7.56, » 19.2.

Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbgrüner Farbe, die durch einen Tropfen Salpetersäure tief roth wird. Aus der Lösung in verdünnten Säuren wird es durch Soda unverändert gefällt; trotzdem scheint es in saurer Lösung wenigstens partiell bereits in seine Componenten gespalten zu sein, weil es die Methylenblaureaction giebt. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht Glyoxalosazon.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Beim Kochen des Tetramethyldiamidoglyoxim-*N*-phenyläthers mit etwas Alkohol und der doppelten Menge Phenylhydrazin entsteht zunächst eine tiefrothe Lösung, und bald darauf tritt lebhaftere Reaction ein, die ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende geht. Hierbei schlägt die Farbe der Lösung von tiefroth in honiggelb um. Auf Zusatz von 30-procentiger Essigsäure scheidet sich Glyoxalosazon in gelben,

dichten Flocken ab, welche aus Alkohol in den charakteristischen goldgelben Blättchen krystallisiren.

$C_{14}H_{14}N_4$. Ber. C 70.6, H 5.9, N 23.5.

Gef. » 70.5, » 6.2, » 23.55.

Zur Identificirung wurde das Osazon in essigsaurer Lösung mit Dichromat oxydirt, wobei Glyoxalosoctetrazon, dunkelroth-violette Blättchen vom Schmp. 151—152°, entstand¹⁾.

$C_{14}H_{12}N_4$. Ber. C 71.2, H 5.1, N 23.7.

Gef. » 70.9, » 5.3, » 23.9.

Alkoholisches Kali

wirkt auf den Tetramethyldiamidoglyoxim-*N*-phenyläther in demselben Sinne, aber viel schwieriger und langsamer ein, als auf den einfachen Glyoxim-*N*-phenyläther²⁾. Nach anhaltendem Kochen geht die dunkelrothe Farbe der Lösung allmählich in braun über, worauf Wasser eine braungelbe Masse fällt, welche aus Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 241—242° krystallisirt und sich als *p*-Azoxydimethylanilin erwies.

Reductions- und Oxydations-Mittel

greifen den Tetramethyldiamidoglyoxim-*N*-phenyläther leicht an. Zink und Eisessig reduciren schon in der Kälte zu *p*-Amidodimethylanilin. Beim Erwärmen mit Chromsäure tritt der Geruch nach Chinon auf.

Tetraäthylidamido-Glyoxim-*N*-phenyläther

entsteht aus Nitrosodiäthylanilin und Diazomethan nach dem beschriebenen Verfahren als mennigrother Niederschlag, der aus phenolhaltigem Benzol und Aether, oder aus Chloroform und Aether, in kleinen, glänzenden, rothen Nadelchen vom Schmp. 204° krystallisirt. Die Verbindung zeigt das Verhalten der Tetramethylverbindung.

$C_{22}H_{30}N_4O_2$. Ber. C 69.10, H 7.85, N 14.65.

Gef. » 69.35, » 7.9, » 14.8.

Molekulargewichtsbestimmung im erstarrenden Phenol:

Ber. 382. Gef. 364, 374, 376.

Diamido-Glyoxim-*N*-phenyläther.

Auch Nitrosoanilin wird von Diazomethan unter lebhafter Stickstoffentwicklung angegriffen, wobei die neue Verbindung all-

¹⁾ Bei der Aufzählung, diese Berichte 30, 2459, der bisher aus Formylaldehyd und Phenylhydrazin erhaltenen Verbindungen ist übersehen worden, dass ein 7. Product von C. Goldschmidt, diese Berichte 29, 1361, beobachtet worden ist.

²⁾ Diese Berichte 30, 2877.

mählich als hellrother Niederschlag ausfällt. Abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen, bildet sie ein leichtes, mikrokrySTALLINISCHES, rothes Pulver; in den meisten organischen Lösungsmitteln ist es schwer-, bezw. un-löslich, dagegen in Wasser, im Gegensatz zu den vorge-nannten Verbindungen, etwas löslich. Schmp. 208°.

$C_{14}H_{14}N_4O_3$. Ber. N 20.7. Gef. N 21.1.

Tetraäthyl-diamidodi-m-oxy-Glyoxim-N-phenyläther

entsteht durch Wechselwirkung von Diazomethan und *m*-Oxy-*p*-nitroso-diäthylanilin. Erwähnenswerth ist, dass das Phenolhydroxyl auch in Gegenwart von überschüssigem Diazomethan nicht methylyrt wird. Uebrigens verläuft die Reaction viel weniger glatt, die Stickstoff-entwicklung geht sehr träge von statten, auch tritt kein wesentlicher Farbumschlag ein, wie dies in den vorhergehenden Fällen beobachtet wurde. Da nach mehreren Stunden noch kein erheblicher Nieder-schlag entstanden war, wurde die Hälfte des Aethers abdestillirt, worauf sich die neue Verbindung als lockeres, dunkelgrünes, fast schwarzes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver abschied. Aus Benzol, worin der Körper mit prachtvoll rother Farbe leicht löslich ist, krySTALLISIRT er in diamantglänzenden, dunkelgrünen Nadelchen vom Schmp. 168°; sie sind in Alkalien mit tief blauröther Farbe löslich und werden aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder ausgefällt.

$C_{22}H_{30}N_4O_4$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.6.

Die Ausbeute ist schlecht; aus 4 g wurden nicht mehr, als 1.1 g der neuen Verbindung erhalten. Das ätherische Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers einen dunkelrothen Firniss, der nicht zum KrySTALLISIREN gebracht werden konnte.

54. H. v. Pechmann und Eugen Seel: Ueber die Einwirkung von Diazomethan und von Jodmethyl und Kali auf Nitrosophenol¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Nitrosophenol wirkt, wie zu erwarten, unter Stickstoffentwicklung lebhaft auf Diazomethan ein. Aus dem Reactionsproduct konnten zwei Körper isolirt werden: Chinonoximmethyläther und *p*-Di-oxy-Glyoxim-*N*-phenyläther.

Chinonoximmethyläther ist von Bridge²⁾ sowohl durch Methyliren von Chinonoxim als aus Chinon und *O*-Methylhydroxylamin

¹⁾ IX. Mittheilung über Diazomethan.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 87.