

werden, doch sollen noch mehr derartige Verbindungen auf ihr bezügliches Verhalten gegen Brom und Schwefelkohlenstoff geprüft und die Constitution der obigen Verbindungen näher untersucht werden.

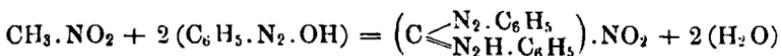
Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

326. Eug. Bamberger, Otto Schmidt und Herbert Levinstein: Die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan.

[XV. Mittheilung von E. Bamberger über »gemischte« Azokörper; die XIV. Mittheilung diese Berichte 31, 2626, die XIII. ebenda 28, 1233.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Man weiss aus den grundlegenden Arbeiten V. Meyer's und seiner Schüler, dass aus der Wechselwirkung zwischen primären Nitroparaffinen und Diazoverbindungen die sogenannten »Nitroazoparaffine« hervorgehen — Körper, welche heute wohl allgemein als Arylhydrazone von aliphatischen Nitroaldehyden, $R.C \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2\text{H} \end{smallmatrix} \text{Ar}$, betrachtet und demgemäss als »Nitroaldehydazone« bezeichnet werden¹⁾. Der genannten Reaction ist seiner Zeit in V. Meyer's Laboratorium auch das einfachste Nitroparaffin, das Nitromethan, unterworfen und auf diesem Weg von Friese eine Substanz²⁾ erhalten worden, welche lange Zeit unter dem Namen »Phenylazonitromethan« als niederstes Glied der Nitroaldehydazonereihe galt. Bamberger hat indess — viele Jahre nach der Entdeckung des Körpers — gezeigt³⁾, dass er garnicht zur Klasse der »Nitroazoparaffine« (Nitroaldehydazone) gehört, sondern als Nitroformazyl anzusprechen ist, also im Sinne der Gleichung:



entsteht. Gerade beim Nitromethan verläuft die Diazo-Reaction aus nahe liegenden Gründen⁴⁾ abnorm, indem hier zwei Moleküle der Diazoverbindung in Wirksamkeit treten, während die höheren Homologen der Nitroparaffine sich in äquimolekularem Verhältniss mit Diazokörpern combiniren. In der nämlichen Arbeit führte Bamberger zugleich den Nachweis, dass neben der »abnorm« verlaufen-

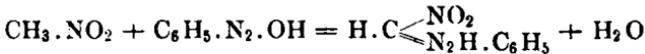
¹⁾ Diese Berichte 31, 2626.

²⁾ Diese Berichte 8, 1078.

³⁾ Diese Berichte 27, 155.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 156.

den, zur Bildung von Nitroformazyl führenden Reaction auch die »normale« stattfindet, d. h. dass entsprechend der Gleichung



in der That ausser Nitroformazyl auch das erste Glied der Nitroaldehydrazonfamilie, das Nitroformaldehydrazon, erzeugt wird.

Mit der weiteren Untersuchung dieser beiden, in mancher Hinsicht interessanten Einwirkungsproducte beschäftigt, haben wir die Gelegenheit wahrgenommen, die zwischen Diazobenzol und Nitromethan stattfindende Reaction einem erneuten Studium zu unterziehen. Dabei hat sich vor Allem herausgestellt, dass das Nitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$, als solches garnicht an derselben betheilig ist, dass das auf Diazobenzol wirkende Agens vielmehr das (nicht in Substanz isolirbare) Isonitromethan¹⁾, $\text{CH}_2 \cdot \text{NOOH}$, bezw. dessen Alkalisalz ist. Nitromethan selbst wird von Diazosalzen nicht angegriffen.

Des Weiteren hat sich ergeben, dass die Wechselwirkung zwischen Nitromethan (oder richtiger Isonitromethan) und Diazobenzol sehr viel complicirter verläuft, als es bisher den Anschein hatte. Durch geeignete Variation der Versuchsanordnung gelang es, nicht weniger als 14 Reactionsproducte aufzufinden, mit deren Anführung die Zahl der wirklich entstandenen Substanzen kaum erschöpft sein dürfte. Wir isolirten:

1. Nitroformazyl, $\text{NO}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2 \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
2. Phenylhydrazon des Nitroformaldehyds,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{CH} : \text{N}_2 \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (in Form von 2 Isomeren).
3. Phenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C} : \text{N}_2 \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 C_6H_5
4. Phenylnitromethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$.
5. Diphenylnitromethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{CH} \cdot \text{NO}_2$.
6. Phenylazodiphenylnitromethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$.

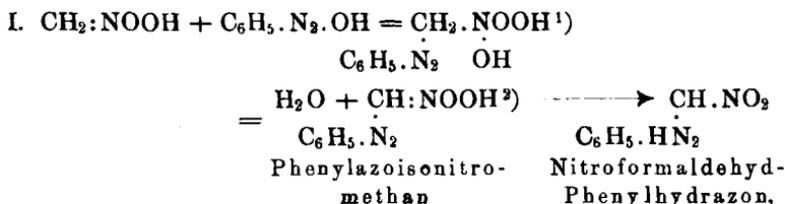
¹⁾ Von O. Schmidt und mir bereits im Sommer 1897 festgestellt (siehe Grob, Dissert. Zürich 1899, 64). Genauer Bericht darüber in der Dissert. von O. Schmidt (Köln 1898, 26 u. 51). Ich habe diese Thatsache auch in den »Berichten« (31, 2627) kurz erwähnt.

Später ist das Nämliche nochmals (beim Nitroathan) von Hantzsch und Kiesel festgestellt worden, welche unsere Arbeit — wie es scheint — übersehen oder vergessen haben, denn sie erwähnen dieselbe nicht (diese Berichte 32, 3146).
Bamberger.

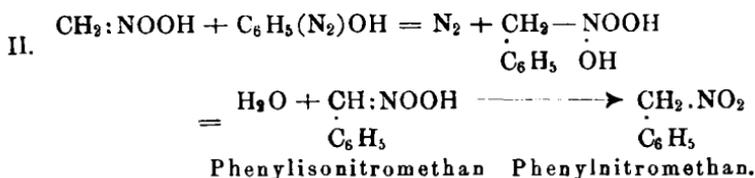
7. Benzaldehyd.
8. Benzoesäure.
9. Benzophenonoxim.
10. Benzophenon.
11. Phenylformazyl oder Phenylazoformazyl oder Beide.
12. Neutraler Körper vom Schmp. 105—106°.
13. Neutraler Körper vom Schmp. 132°.
14. Basischer Körper vom Schmp. 145°.

Durch unsere Untersuchung dürften die chemische Natur und die Entstehungsverhältnisse der meisten dieser Verbindungen aufgeklärt sein; die unter 12—14 angeführten sind in der nachfolgenden Erörterung fortgelassen, weil sie nicht in hinreichender Menge vorlagen und daher unaufgeklärt blieben.

Diazobenzol wirkt auf Isonitromethan in zweierlei Sinn ein, erstens unter Bildung von Nitroformaldehyd-Phenylhydrazon:



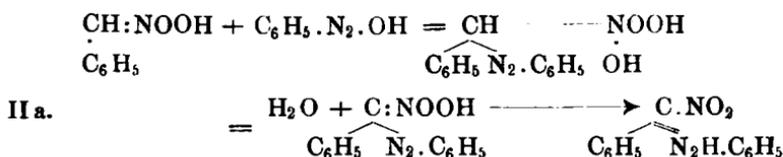
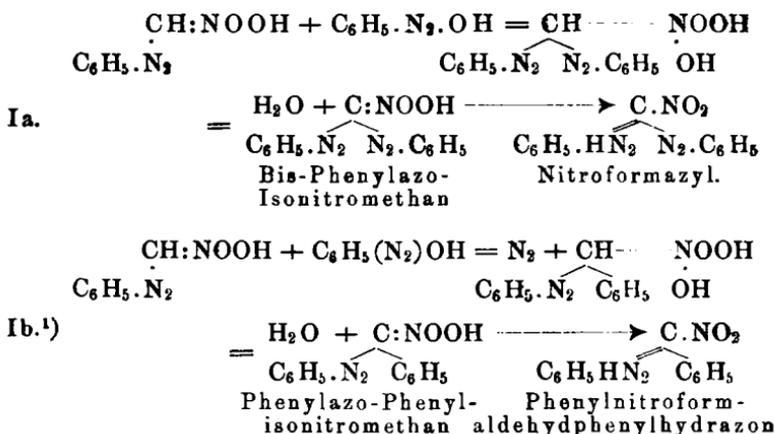
zweitens — indem der Stickstoff des Diazobenzols entweicht — unter Bildung von Phenylnitromethan:



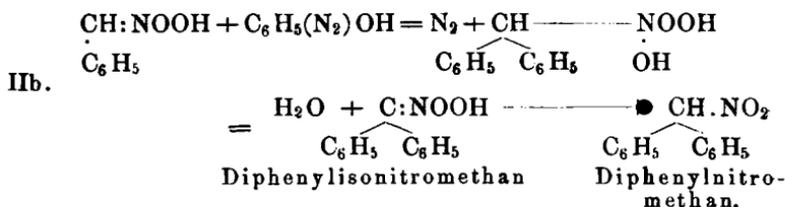
Die Producte dieser beiden Reactionen unterliegen weiterer Einwirkung des Diazobenzols und zwar jedes (I und II) in zweierlei Sinn (Ia und Ib) resp. (IIa und IIb):

¹⁾ In Bezug auf die Addition von Diazobenzol an Substanzen mit doppelten Bindungen vgl. Bamberger, diese Berichte 32, 1547.

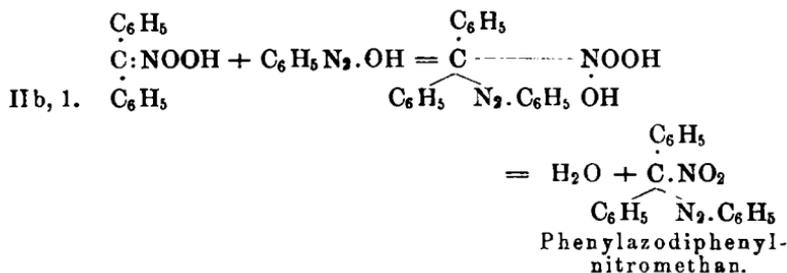
) Oder — weniger wahrscheinlich — $\begin{array}{c} \text{C}:\text{NOOH} \\ \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. Da die Reaction in alkalischer Lösung vor sich geht, so entstehen (wie obige Gleichungen erkennen lassen) zunächst stets Isonitrokörper, $>\text{C}:\text{NOOH}$, welche sich beim Ansäuern zu »echten« Nitrokörpern, $>\text{C} \cdot \text{NO}_2$, isomerisiren.



Das Endproduct der Reaction IIa ist identisch mit demjenigen von Ib.



Durch Wechselwirkung zwischen einem weiteren Molekül Diazobenzol und dem nach IIb erzeugten Diphenylisonitromethan entsteht ferner das Phenylazoderivat des Diphenylnitromethans:

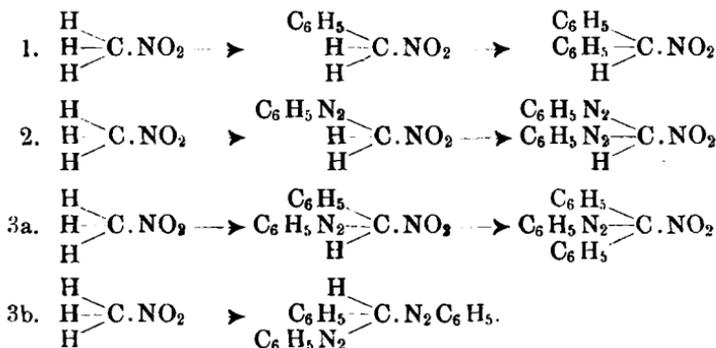


¹⁾ Die Reaction Ib konnte bisher nicht für sich verwirklicht werden; es ist aber zu vermuthen, dass dies bei geeigneter Versuchsanordnung gelingen würde.

Ueberblickt man die primären Reactionsproducte, so erscheinen dieselben — trotz ihrer Mannichfaltigkeit — in höchst einfachen genetischen Beziehungen: sie entstehen in der Weise aus Diazobenzol und Nitromethan, dass Ersteres

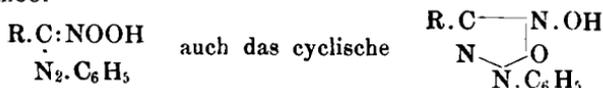
1. phenylirend, 2. »phenylazotirend«,
3. phenylirend und »phenylazotirend« zugleich

wirkt. Das erhellt ohne Weiteres aus folgender Zusammenstellung, in welcher (lediglich des besseren Ueberblicks wegen) die Phenylhydrazone als Phenylazokörper formulirt sind:

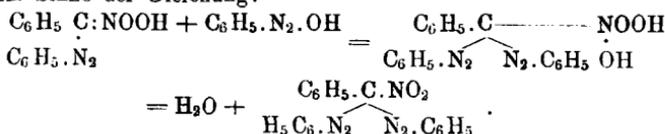


Benzaldehyd, Benzophenon, Benzophenonoxim sind Umwandlungsproducte der beiden unter 1 angeführten Nitro- oder richtiger der isomeren Isonitro-Verbindungen. Nach diesen Erörterungen sollte man erwarten, dass aus der Reaction zwischen Nitromethan und Diazobenzol noch eine Reihe weiterer Substanzen hervorgeht, z. B. Triphenylnitromethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{NO}_2$, Bis-Phenylazo-Phenylnitromethan, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2 > \text{C} \cdot \text{NO}_2$ ¹⁾, ferner auch Benzaldoxim (das erste Umwandlungsproduct des Phenylisonitromethans) etc. Es ist sehr wohl möglich, dass sich dieselben unter den Reactionsproducten befinden; ihr Nachweis ist uns nicht gelungen.

Den Isonitrokörpern ist in dieser Abhandlung die übliche Formel $> \text{C} : \text{NOOH}$ zugewiesen; wir halten es aber für nöthig, hinzuzufügen, dass für die, die Atomgruppe $(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ enthaltenden, Vertreter neben dem Symbol

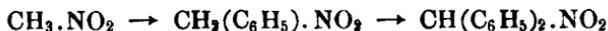


¹⁾ Im Sinne der Gleichung:



in Erwägung zu ziehen ist — eine Frage, welche übrigens mit dem Inhalt der vorliegenden Mittheilung in keinem unmittelbaren Zusammenhang steht.

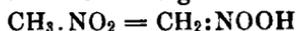
Dem Bericht über unsere Versuche sei die Bemerkung vorausgeschickt, dass die im Folgenden nachgewiesene C-phenylirende Wirkung des Diazobenzols



auf dem Gebiet der Fettkörper unseres Wissens noch nicht beobachtet worden ist.

Experimenteller Theil.

Man hat bisher das Nitromethan stets in Form seiner Metallverbindung, d. h. als Isonitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NOOH}$, der Einwirkung des Diazobenzols unterworfen und zwar in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung. Wir haben uns durch eine Reihe von Versuchen, welche in der Dissertation von O. Schmidt ausführlich beschrieben¹⁾ sind, überzeugt, dass Lösungen des freien Nitromethans durch Diazoniumsalze nicht merkbar verändert werden; Zusatz von Aetzlange, welche im Sinne der Gleichung



umlagernd einwirkt, führt die Reaction sofort herbei.

Giebt man eine salzsaure Lösung von Diazoniumchlorid zu Nitromethannatrium, so entsteht, wie früher²⁾ gezeigt wurde, Nitroformaldehydrazon und Nitroformazyl; die Umsetzung ist aber eine nur theilweise. Durch nachträgliche Neutralisation kann sie vervollständigt werden³⁾.

Versuch I.

Die

Einwirkung von Isonitromethannatrium auf alkalisches Diazobenzol ist eine recht launische Reaction, welche — obwohl anscheinend stets unter den nämlichen Bedingungen ausgeführt — durchaus nicht immer mit gleichem Ergebniss verläuft; bisweilen vollzieht sie sich unter heftiger Gasentwicklung und mit explosionsartiger Vehemenz; in solchem Fall erweisen sich die Einwirkungsproducte stark verharzt oder gar verkohlt. Auch das Mengenverhältniss derselben ist erheblichen Schwankungen unterworfen, sodass beispielsweise das im Allgemeinen ziemlich reichlich entstehende Nitroformaldehydrazon des Oefteren garnicht isolirbar ist, da an seiner Stelle Phenylnitroformaldehydrazon entsteht.

¹⁾ Dissertation (Köln 1898), S. 51 und 52.

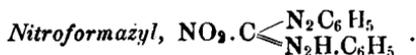
²⁾ Diese Berichte 27, 159.

³⁾ O. Schmidt, Dissertation, S. 51.

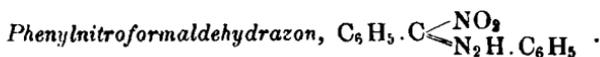
Wir schildern im Folgenden den Reactionsverlauf so, wie er sich in der Mehrzahl der vielen, von uns ausgeführten Versuche abspielte:

19.3 g Anilin, gelöst in 125 ccm Wasser und 60 ccm concentrirter Salzsäure, werden diazotirt, durch einen Luftstrom von etwaigem Ueberschuss an salpetriger Säure befreit und unter bekannten Vorichtsmaassregeln in eine aus 58 g Aetzkali und 580 g Wasser hergestellte Lauge gegossen; in diese frisch bereitete Flüssigkeit trägt man unter guter Kühlung mit einem Guss eine unmittelbar vorher fertig gestellte Lösung von 12.6 g Nitromethan in 11.8 g Kali und 250 g Wasser ein.

Die anfangs hellrothe Flüssigkeit färbt sich unter starkem Aufschäumen tief dunkelroth und scheidet ein gelbes oder auch röthliches, harziges Pulver ab, dessen Ausfällung durch lebhaftes Umrühren zu beschleunigen ist. Ueber die Natur dieses Productes (des »Alkaliunlöslichen«) sei auf die Einleitung und auf frühere Angaben¹⁾ von Bamberger verwiesen.



Das Filtrat wird unter Eiskühlung fractionirt mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Zuerst findet die Ausscheidung des Nitroformazyls statt; sie ist beendet, wenn sich in der tiefrothen Lösung bei erneutem Säurezusatz gelbe, nicht mehr beim Umrühren in Roth übergehende Streifen bemerkbar machen. Die zu diesem Zeitpunkt durch Filtration gesammelten rothen Flocken stellen — gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet — fast reines Nitroformazyl (Schmp. 152°) dar; einmal aus kochendem Alkohol krystallisirt, erscheint es in den charakteristisch verfilzten, rubinrothen Nadeln mit allen früher²⁾ angegebenen Eigenschaften. Ausbeute bis 27 pCt. (6.6 g).



Weiterer Zusatz von Schwefelsäure hat die Fällung eines hellrothen, krystallinischen Pulvers oder auch eines bald erstarrenden Oeles (O) zur Folge, dessen Gewicht durchschnittlich 15—18 g beträgt; aus der Mutterlauge der nach halbstündigem Stehen filtrirten Abscheidung sondern sich nach einiger Zeit geringe Mengen gelber Flocken von Nitroformaldehydrazon ab. Vom Filtrat derselben (F) wird später die Rede sein.

¹⁾ Diese Berichte 27, 158. Wahrscheinlich Phenylazoformazyl oder Phenylformazyl oder ein Gemisch von Beiden. Alle Versuche, es in reinen, krystallisirten Zustand überzuführen, misslangen auch diesmal.

²⁾ loc. cit.

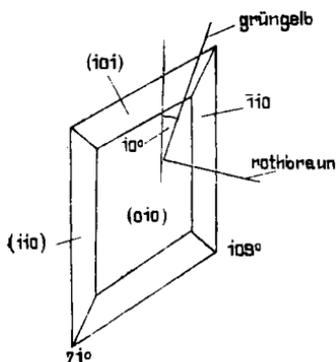
Fraction O nimmt beim Umkrystallisiren aus viel kochendem Alkohol die Form intensiv bronzeglänzender, orangerother, häufiger auch hell bräunlich-rother Blättchen oder flacher Nadeln an, welche in der Regel ohne Weiteres rein sind, anderenfalls nochmals aus siedendem Alkohol umgelöst werden müssen. Die bei 101.5—102.5° ohne Zersetzung zu einer korallenrothen Flüssigkeit schmelzenden Krystalle erwiesen sich identisch mit dem von Hollemann aus Phenylnitromethan und Diazobenzol dargestellten Phenylnitroformalddehydrazon.

0.1805 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 0.1516 g Sbst.: 24.3 ccm N (22°, 726 mm). — 0.1541 g Sbst.: 24.6 ccm N (20°, 724.5 mm).

C₁₃H₁₁N₃O₂. Ber. C 64.3, H 4.6, N 17.40.

Gef. » 64.5, » 4.7, » 17.22—17.40.

Bei langsamer Krystallisation aus Alkohol oder Ligroïn erscheint das Hydrazon in dunkelbichromatrothen, intensiv glasglänzenden, centimeterlangen Rhomboëdern, über deren Messung uns Hr. Prof. Grubenmann Folgendes mittheilt:



System: monosymmetrisch.

Spaltbarkeit 110 (010).

Unsere Beobachtungen stimmen im Allgemeinen mit den Angaben Hollemann's¹⁾ überein; nur bezüglich des Verhaltens gegen concentrirte Schwefelsäure haben wir Letztere zu präzisiren: die (in nicht zu grosser Menge anzuwendende) Substanz färbt die Säure zunächst feuerroth, aber schon nach wenigen Augenblicken violetroth, dann tief violet.

Beim Stehen an der Luft bildet sich in Folge von Wasseranziehung nach und nach eine grünblaue, langsam nach der Mitte vorrückende Randzone.

Setzt man zur violetten Lösung ein wenig Wasser, so wird sie tief grünblau.

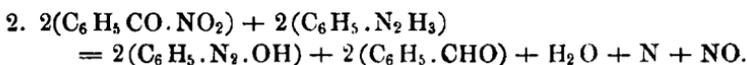
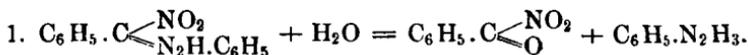
Diese charakteristische Farbescala constatirten wir auch bei einem nach Hollemann's Angaben dargestellten Präparat.

Da wir anfänglich nicht wussten, dass die von uns aus Nitromethan und Diazobenzol erhaltene Substanz von der Formel C₁₃H₁₁N₃O₂ bereits auf anderem Wege dargestellt war, suchten wir

¹⁾ Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas 13, 409. Hollemann giebt an, dass das Hydrazon unter Zersetzung schmilzt; diese Angabe können wir nicht bestätigen.

ihre Constitution auf analytischem Wege zu ermitteln. Ein Fingerzeig, wie dies ausführbar sei, lag in der Beobachtung, dass sich die prächtig gefärbten Krystalle während längeren Aufbewahrens in einem dicht verschlossenen Gefäss unter Entfärbung und gleichzeitiger starker Verharzung vollständig zersetzen und zwar unter Bildung von (sublimirender) Benzoësäure, Diazobenzolnitrat, Phenol und salpetriger Säure; die Letztere — am Entweichen verhindert — beschleunigt den Zerfall (katalytisch) in auffallender Weise. Wir konnten denselben daher leicht absichtlich herbeiführen, indem wir das Phenylnitroformaldehydrazon, in dünner Schicht auf einem Uhrglas ausgebreitet, der Wirkung nitroser Gase aussetzten. Bereits nach halbstündiger Einwirkung liess sich in der verharzten Masse mit aller Schärfe Diazobenzolnitrat nachweisen; neben ihm fanden sich die schon genannten Substanzen.

Vermuthlich entsteht bei dieser Zersetzung als Zwischenproduct¹⁾ Nitrobenzoyl:



Dass dem Phenylnitroformaldehydrazon in der That die in seinem Namen ausgedrückte Structur zukommt, haben Bamberger und Grob dadurch wahrscheinlich gemacht, dass sie dasselbe durch Nitrirung von Benzaldehydrazon synthetisch darstellten; über diese eigenartige Reaction²⁾



wird später im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen berichtet werden.

Nitroformaldehydrazon, NO₂ · CH : N₂ H · C₆ H₅.

Die alkoholische Mutterlauge des Phenylnitroformaldehydrazons enthält eine Mischung von diesem mit dem in der Ueberschrift bezeichneten Körper, welche sich durch Wasserzusatz abscheiden und auf Grund der verschiedenen Alkohollöslichkeit der Gemengtheile trennen lässt; nach Entfernung des Hauptantheils von Phenylnitroformaldehydrazon reichert sich sein Begleiter so stark in den letzten Filtraten an, dass er nunmehr durch Krystallisation aus kochendem, eventuell mit etwas Benzol versetztem Ligroïn vollends gereinigt werden kann. Beim Abkühlen pflegt zunächst ein dunkles Oel auszufallen, welches durch Decantiren zu beseitigen ist; man wiederholt

¹⁾ Vergl. O. Schmidt, Dissert. (Bonn 1898, S. 112). Dort findet man auch specielle Angaben über den Nachweis der einzelnen Zersetzungsproducte.

²⁾ Vergl. die Dissertation von J. Grob (Zürich 1899), S. 102.

die Operation so oft, bis beim Umgiessen in ein kaltes Gefäss eine unmittelbar krystallinische Abscheidung erfolgt. Die nach einiger Zeit ebenfalls erstarrenden, öligen Antheile werden nachträglich der gleichen Reinigungsart unterzogen.

Diese Substanz krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben, bei 84.5—85° schmelzenden Nadelchen und erweist sich identisch mit dem von Bamberger vor längerer Zeit beschriebenen¹⁾ Nitroformaldehydrizon. Wir begnügen uns mit diesen wenigen Bemerkungen, da der inzwischen eingehend studirte²⁾ Körper, welcher in Form zweier wechselseitig in einander überführbarer Isomeren auftritt, den Gegenstand einer besonderen Mittheilung bilden wird.

Phenylnitromethan, C₆H₅.CH₂.NO₂, und Benzaldehyd.

Der nach der Filtration des Phenylnitroformaldehydrizons und des Nitroformaldehydrizons hinterbleibenden, wässrig-schwefelsauren, oben als F bezeichneten Lösung, lässt sich durch einen Dampfstrom ein gelbliches, nach Nitrobenzol riechendes Oel entziehen, welches ein Gemisch von viel Benzaldehyd mit geringen Mengen Phenylnitromethan darstellt; Nitrobenzol enthält dasselbe nicht, da es bei der Reduction kein Anilin liefert. Der Benzaldehyd liess sich durch Destillation im Vacuum unschwer rein darstellen; mit Phenylhydrazin vereinigte er sich zu dem bekannten, constant bei 155—156° schmelzenden Condensationsproduct, welches durch directen Vergleich mit einem Sammlungspräparat identificirt wurde.

Zum Nachweis des Phenylnitromethans, das sich durch die für primäre und secundäre Nitroparaffine charakteristische Konowalowsche Eisenreaction³⁾ verrieth, wurde ein anderer Theil des Oeles in absolut alkoholischer Lösung mit alkoholischem Natriumäthylat versetzt. Die eiskalte, wässrige Lösung des sofort ausgeschiedenen, in Alkohol wenig löslichen Natriumsalzes gab auf Zusatz von Schwefelsäure eine flockige, bei etwa 80° schmelzende Fällung, welche die obenerwähnte Farbenreaction von Konowalow in typischer Weise zeigte, beim Aufbewahren aber allmählich zu einem Oel zerfloss, dem die Eisenreaction nicht mehr eigen war. Diese Erscheinungen stimmen mit der von Hantzsch entworfenen Beschreibung des Phenylisonitromethans⁴⁾ so genau überein, dass über die Natur unserer Substanz kaum ein Zweifel herrschen konnte, — und zwar um so weniger, als der Nachweis des Benzaldehyds die gleichzeitige Entstehung des Phenylnitromethans bereits mit Wahrscheinlichkeit angezeigt hatte; es

¹⁾ Diese Berichte 27, 159.

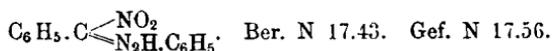
²⁾ Vergl. die Dissertation von O. Schmidt, Bonn 1898.

³⁾ Diese Berichte 28, 1850. ⁴⁾ Diese Berichte 29, 699 u. 2251.

ist ja bekannt, wie leicht sich diese Substanz oder richtiger ihr Isomerisationsproduct, $C_6H_5 \cdot CH:NOOH$, in Benzaldehyd umwandelt¹⁾.

Zum Zweck noch schärferen Nachweises haben wir das bei Versuch II (s. unten) abermals — und zwar in grösserer Menge — erhaltene Phenylnitromethan in wässrig-alkalischer Lösung in früher angegebener Weise²⁾ der Einwirkung von Diazobenzolacetat unterworfen. Die sofort in reichlicher Menge ausfallenden, orangegelben Flocken erwiesen sich nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol als reines, constant bei $101.5 - 102.5^{\circ}$ schmelzendes Phenylnitroformaldehydrazon, $C_6H_5 \cdot C(NO_2):N_2H \cdot C_6H_5$, in allen Stücken identisch mit einem Vergleichspräparat. Die zum Ueberfluss ausgeführte Analyse ergab:

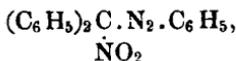
0.1196 g Subst.: 19.25 ccm N (15.50, 712 mm).



Versuch II.

Einwirkung von alkalischem Diazobenzol auf Isonitromethannatrium.

Der folgende Versuch unterscheidet sich von dem unter I beschriebenen nur dadurch, dass die frisch bereitete Diazotatlösung in dünnem, continuirlichem Strahl (selbstredend bei sehr niedriger Temperatur) in die alkalische Lösung des Nitromethans eingetragen wurde. Die Folge dieser geringfügigen Modification ist eine Begünstigung der phenylirenden Wirkung des Diazobenzols; in Folge dessen entstehen überwiegend Iso-Phenylnitromethan, $C_6H_5 \cdot CH:NOOH$, und Iso-Diphenylnitromethan, $(C_6H_5)_2C:NOOH$, bezw. deren Zersetzungsproducte: Benzaldehyd, Benzoesäure (Benzophenonoxim) und Benzophenon. Auch bei dieser Versuchsanordnung beeinflussen ganz unscheinbare Factoren den Reactionsverlauf in sehr merkbarer Weise, daher gewisse Einwirkungsproducte, wie Phenylazodiphenylnitromethan,



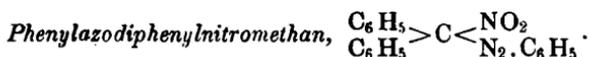
und Phenylnitroformaldehydrazon,



nicht bei jedem Versuch isolirt werden konnten. Im Ganzen gelangten drei Mal 12.6 g Nitromethan zur Verarbeitung.

¹⁾ Hollemann, Rec. trav. chim. 13, 409; vgl. auch Brunner, diese Berichte 9, 1744, s. auch Nef, Ann. d. Chem. 280, 266.

²⁾ Diese Berichte 33, 1787.



Die beim Hinzufließen des Diazotats in Folge von Stickstoffentwicklung stark aufschäumende, gelbe Lösung scheidet in der Regel eine bräunlich-rothe, ziemlich verharzte, anfangs ölige Substanz (5.4 g) aus, welche nach zehn Minuten langem Stehen in der Kälte abfiltrirt und gründlich mit Eiswasser gewaschen wird. Durch sorgfältiges Verreiben mit wenig Alkohol kann dieselbe von Harz und öligen Beimengungen befreit werden; der auf der Saugpumpe hinterbleibende Filtrerrückstand, nur mehr 1.5 g betragend, lässt sich durch mehrfache Krystallisation aus siedendem Alkohol in bronzeglänzende, goldgelbe, constant bei 151—151.5° schmelzende Nadelchen verwandeln, welche sich in kochendem Sprit leicht, in kaltem schwer und reichlich in Benzol und Aceton auflösen.

0.1770 g Subst.: 0.4650 g CO₂, 0.0742 g H₂O.

C₁₉H₁₅N₃O₂. Ber. C 71.92, H 4.73.

Gef. » 71.65, » 4.66.

In diesem Körper liegt eine »rechte« Nitroazoverbindung vor, er ist daher unlöslich in Aetzlaugen. Obwohl Entstehungsweise und Zusammensetzung über seine Natur fast sichere Auskunft geben, haben wir ihn auch auf synthetischem Wege — durch Combination von Diazobenzol mit Diphenylnitromethan — hergestellt und dadurch seine Constitution bewiesen:

0.5 g Diphenylnitromethan, welches wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Konowalow verdanken, wurden in der äquivalenten Menge alkoholischen Natrons gelöst, mit Wasser verdünnt und ohne Beachtung des zum grossen Theil abgeschiedenen Natriumsalzes einer essigsauren, eiskalten Diazoniumlösung tropfenweis hinzugefügt. Das sofort ausfallende, hellgelbe, mit Eiswasser gut gewaschene Oel schied sich aus seiner Lösung in heissem Alkohol beim Abkühlen in Form goldgelber Nadeln aus, welche sich mit dem Product der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan in Bezug auf Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften identisch erwiesen.



Das Filtrat jener 5.4 g des eben beschriebenen Azokörpers scheidet, wenn man bei etwa — 7° so lange einen Strom von Kohlendioxyd hindurchsendet, bis Phenolphthalein nicht mehr geröthet wird, ein rothgelbes, stark verharztes, zähflüssiges Oel ab, das auch nach wochenlangem Verweilen im Eisschrank keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Nur unter starkem Substanzverlust konnte es durch Verreiben mit ganz wenig Aether bei möglichst niedriger Temperatur in feste, pulvrige Form gebracht werden, in welcher es sich nun

weiteren Krystallisationsversuchen zugänglich zeigte. Aus kochendem Alkohol, schliesslich auch aus siedendem Ligroïn umgelöst, erschien es in hellrothen, intensiv bronzeglänzenden Blättchen, welche durch den bei 101.5—102° liegenden Schmelzpunkt, durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure etc. so scharf als Phenylnitroformaldehydrazon charakterisirt waren, dass von einer Analyse Abstand genommen wurde. Directer Vergleich mit einem Controllpräparat beseitigte jeden Zweifel an der Identität.

Phenylnitromethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$,

Diphenylnitromethan, $(C_6H_5)_2CH \cdot NO_2$, *Benzoësäure*.

Das wässrige Filtrat des Phenylnitroformaldehydrazons wird in einer Kältemischung mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt und erschöpfend ausgeäthert. Dem Aetherextract entzieht man die sauren Substanzen mittels Natronlauge (N), die basischen mittels Salzsäure (S); die neutralen hinterbleiben in der ätherischen Schicht (A), von welcher später die Rede sein wird.

Schon während des Schüttelns mit der Lauge sondern sich im Scheidetrichter in ziemlich reichlicher Menge feine, weisse, seidenglänzende Nadeln ab; man schüttelt unter Hinzufügung neuer Portionen Natronlauge so lange, bis die Krystallbildung nicht mehr zunimmt und saugt ab. Das auf dem Filter Hinterbleibende (2 g) ist das Natriumsalz des Iso-Diphenylnitromethans, $(C_6H_5)_2C:NOONa$. Es zeigt die Konowalow'sche Reaction auf Isonitrokörper in typischer, brillanter Weise, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und geht unter der Einwirkung von Säuren leicht in Benzophenon über¹⁾:



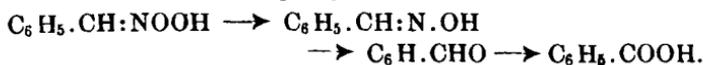
Das aus dem Natriumsalz mittels Kohlensäure in Freiheit gesetzte Diphenylnitromethan liess sich durch successive Einwirkung von Aetzlauge und Schwefelsäure in ein neutrales Oel verwandeln, welches allmählich zu harten Krystallen vom Schmp. 47° erstarrte. Die Vermuthung, dass in denselben Benzophenon vorlag, wurde bei der Behandlung mit Phenylhydrazin zur Gewissheit: man erhielt ein prächtig krystallisirtes Hydrazon, welches genau wie ein Sammlungspräparat (und wie die Mischung beider) bei 137° schmolz.

Ein anderer Theil des Benzophenons wurde durch Dampfdestillation gereinigt; Schmelzpunkt constant und scharf 49.5°. Analyse unnöthig.

Die im Filtrat des eben abgehandelten Natriumsalzes befindliche Lösung N (s. oben) wird abgehoben, mit Aether gewaschen, auf 0°

¹⁾ Konowalow, diese Berichte 29, 2197; vgl. auch Nef, Ann. d. Chem. 280, 266.

abgekühlt, angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Der Extract hinterlässt, nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, 24.8 g eines bordeauxfarbigen Oeles, welchem durch Bicarbonat sehr grosse Mengen reiner Benzoësäure (Schmp. 120°) entzogen werden; dieselbe entsteht ohne Zweifel¹⁾ aus dem Isophenylnitromethan:



Das Umlagerungsproduct des Isophenylnitromethans, das Phenylnitromethan, hinterbleibt als in saurem kohleusaurem Natrium unlösliches Oel mit dem ihm eigenen, sehr charakteristischen Geruch; zum Zweck scharfer Identificirung wurde es in wässriger Lauge aufgenommen und einer essigsäuren Diazoniumlösung hinzugefügt; das sich sofort ausscheidende Phenylnitroformaldehydrazon,



war nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol rein. Die Analyse desselben ist bereits oben (unter Versuch I) mitgetheilt.

Die kurz erwähnte Säurelösung S enthält eine durch Alkalisiren, Ausäthern u. s. w. isolirbare Base, welche in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und ziemlich scharf bei 145° schmilzt. Die geringe Menge (0.02 g) liess eine nähere Untersuchung nicht zu; die Base ist nicht diazotirbar; salpetrige Säure erzeugt ein in gelben Nadelchen krystallisirendes Nitrosamin, das bei etwa 70–72° schmilzt und Liebermann's Reaction in typischer Weise zeigt.

Benzophenon, (C₆H₅)₂CO, und ein Körper unbekannter Natur.

Nachdem die Lösung A durch Destillation vom Aether befreit war, wurde ihr Inhalt der Behandlung mit Wasserdampf unterworfen; das dabei in reichlicher Menge übergehende Oel — mittels Aethersplitters von Benzophenon augenblicklich unter Erwärmung zu harten, compacten Prismen, welche ohne weitere Reinigung den dem Benzophenon eigenen Schmelzpunkt von 49.5° zeigten.

0.2225 g Sbst.: 0.7013 g CO₂, 0.1101 g H₂O.

C₁₃H₁₀O. Ber. C 85.72, H 5.49.

Gef. » 85.90, » 5.49.

¹⁾ Bei diesem Versuch war das Oel, welches ursprünglich Benzaldehyd enthalten hatte, lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen. Zum Nachweis primärer Entstehung von Benzaldehyd wurde bei einem anderen Versuch das die Neutralkörper enthaltende Oel sofort mit Natriumbisulfit behandelt und auf diesem Wege reiner Benzaldehyd isolirt (als solcher und als Phenylhydrazon vom Schmp. 155–156° identificirt).

Zum Ueberfluss wurde auch das Phenylhydrazon dargestellt und mit einem Sammlungspräparat identificirt; Schmelzpunkt beider und der Mischung 137.5°.

0.1621 g Sbst.: 15.05 ccm N (14°, 726 mm).

$C_{19}H_{16}N_2$. Ber. N 10.41. Gef. N 10.29.

Das Benzophenon verdankt seine Entstehung dem Zerfall des Iso-Diphenylnitromethans, $(C_6H_5)_2C:NOOH^1$.

Das mit Dampf nicht Flüchtige — ein zähflüssiges, braungelbes Oel — wurde mit möglichst wenig Aether verrieben, filtrirt, mit geringen Mengen abgekühlten Alkohols gedeckt und abgesaugt. Dabei hinterblieb ein fester Körper, welcher nach häufig wiederholter Krystallisation aus Alkohol und aus Petroläther den constanten Schmelzpunkt 132—133° zeigte; welcher Natur dieses gelbe, krystallinische, in allen organischen Solventien leicht lösliche Pulver ist, konnte bei der geringen Menge, die schliesslich verblieb (0.04 g), nicht festgestellt werden. Zinkstaub und Salzsäure reducirt die Substanz unter Bildung von Ammoniak.

Neben diesem festen Körper enthielt der Rückstand des Aethers A eine beträchtliche Menge Oel, in welchem vielleicht Triphenylnitromethan enthalten war. Leider zersetzte sich dasselbe unter starkem Aufschäumen, als wir es unter einem Druck von 12 mm der fractionirten Destillation unterwarfen; wir isolirten im Destillat 1. Benzoesäure, 2. Benzophenon, 3. schneeweisse Nadeln vom Schmp. 154—155°, schwer löslich in Aether, 4. glänzende, weisse Blättchen vom Schmp. 174° (auch schwer löslich in Aether).

Benzophenonoxim, $(C_6H_5)_2C:N.OH$.

Das in reichlicher Menge aus Nitromethan und Diazobenzol entstehende Benzophenon ist — zum Theil wenigstens — ein Umwandlungsproduct zunächst erzeugten Benzophenonoxims, welches seinerseits durch Zersetzung von Iso-Diphenylnitromethan gebildet wird:



Wir haben in der That nicht nur das Diphenylnitromethan (s. oben), sondern — in einem besonderen Versuch — auch das Benzophenonoxim abscheiden können. Wenn man nämlich das wässrige, Bicarbonat enthaltende Filtrat des Phenylnitroformaldehydrazons, von welchem früher (unter Versuch II) die Rede war, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht sogleich ausäthert, sondern den dabei ausfallenden, halböligen, hellgelben Körper zunächst abfiltrirt und bei niederer Temperatur auf porösem Thon absaugt, so hinter-

¹⁾ Vgl. Nef, Ann. d. Chem. 280, 266 und Konowalow, diese Berichte 29, 2197.

bleiben stark nach Benzaldehyd riechende Krystalle, welche — aus Alkohol oder Ligroin umgelöst — weisse, radial angeordnete, seidenglänzende Nadeln vom constanten Schmelzpunkt $141.5-142.5^{\circ}$ bilden und dadurch wie durch alle übrigen Eigenschaften (Löslichkeit in Aetzlauge u. s. w.) als Benzophenonoxim charakterisirt sind. Directer Vergleich mit einem Controllpräparat ergab völlige Identität.

0.1247 g Sbst.: 0.3624 g CO_2 , 0.0629 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. C 79.19, H 5.58.

Gef. » 79.25, » 5.60.

Der zuletzt erwähnte »halbölige, hellgelbe Körper« enthielt ursprünglich offenbar ein Gemisch von Mono- und Diphenylisonitromethan; Ersteres verwandelte sich in Benzaldehyd (zumeist vom Thon aufgenommen), Letzteres in Benzophenonoxim. Diese Zersetzungen der Isonitrokörper werden nach M. Konowalow's Beobachtungen¹⁾ durch Beimischungen stark beschleunigt.

Bei abnormem Verlauf der Reaction zwischen Nitromethan und Diazobenzol erhält man die festen Producte in stark verharztem Zustand; reines Nitroformazyl und Nitroformaldehydrazon sind nur in geringer Menge und nicht ohne Mühe daraus isolirbar. Die Dampfdestillation des schwefelsauren Filtrats (s. oben) lieferte in diesem Fall glänzende, fast farblose, alkaliumlösliche Blättchen vom Schmp. $105-106^{\circ}$, welche sich ohne Farbenercheinung in englischer Schwefelsäure lösen und anscheinend unzersetzt destilliren. Da ihre Menge sehr gering war, so unterblieb eine nähere Untersuchung.

Die im Vorhergehenden mitgetheilte Arbeitsweise eignet sich nicht zur Darstellung von Nitroformazyl oder von Nitroformaldehydrazon; zur Bereitung dieser Körper bedarf es anderer Versuchsanordnungen. Wir bitten, im Wiederholungsfall dieselben möglichst genau einzuhalten:

Versuch III.

Darstellung von Nitroformazyl, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C} \begin{matrix} \text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

Man löse 16 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser, versetze mit 200 ccm Alkohol, trage 24.4 g Nitromethan ein und bringe den sogleich ausfallenden weissen Niederschlag von Natrium-Isonitromethanalkoholat durch Zusatz von zwei Liter Wasser wieder in Lösung.

Andererseits diazotire man 37.2 g Anilin, gelöst in 120 ccm reiner concentrirter Salzsäure + 250 ccm Wasser + 300 g gepulvertem Eis, mit der berechneten Menge Natriumnitrit²⁾ und neutralisire unter An-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2196.

²⁾ 28.6—29 g des reinsten, käuflichen.

wendung von Lakmus diese Flüssigkeit, welche kein überschüssiges Anilin enthalten darf, möglichst rasch bei etwa -5° bis -2° mit doppelnormaler Natronlauge (etwa 12 g NaOH).

Sobald der Neutralitätspunkt ganz oder nahezu ganz erreicht ist, wird die Diazoniumlösung sogleich in die auf 0° abgekühlte, mit zerstoßenem Eis versetzte Natriumisonitromethanlösung eingetragen, welche ganz farblos und unmittelbar vorher (nach Beendigung des Diazotirens) dargestellt sein muss. Die Flüssigkeit schäumt, wenn das Diazosalz hinzukommt, etwas auf, färbt sich zuerst gelb, dann orange, schliesslich ziegelroth und scheidet alsbald ein dunkelrothes, bei der niederen Temperatur schnell krystallinisch erstarrendes Oel aus; bisweilen tritt dabei ganz schwacher Geruch nach Benzaldehyd auf. Nach viertelstündigem Stehen bei 0° wird die Flüssigkeit auf einer Porzellannutsche abgesaugt und der Rückstand gründlich mit Eiswasser ausgewaschen. Er bildet ein hellrothes Pulver (A) im Gewicht von 58—60 g, ganz unscharf bei $80-140^{\circ}$ schmelzend. Dasselbe kann nach verschiedenen Methoden auf reines Nitroformazyl verarbeitet werden; die folgende ist die ergiebigste:

6 g A werden mit 20 ccm 50-procentiger Essigsäure auf dem Drahtnetz unter beständigem Schütteln erhitzt; nach einigen Minuten tritt plötzlich lebhaft Gasentwicklung ein (in diesem Moment kühle man das Gefäss durch Umschwenken in kaltem Wasser) und die bis dahin auf dem Boden als dunkles, schweres Oel schwimmende Masse A erstarrt, noch in der Hitze, im Verlauf weniger Augenblicke zu schwarzen Krystallbrocken, welche, nach dem Erkalten scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol ausgewaschen, reines Nitroformazyl darstellen. Ausbeute 3.91 g. Im Filtrat findet sich ganz wenig Nitroformaldehydrazon. Man verwende nicht gar zu grosse Mengen A auf einmal, weil die Reaction sonst garzu heftig werden könnte; als wir 10 g mit 65 g (unverdünntem) Eisessig erhitzten, trat plötzlich ein fast explosionsartiges Aufkochen ein, in Folge dessen die Flüssigkeit mit Gewalt aus dem Gefäss herausgeschleudert wurde; bei Benutzung halbverdünnter Essigsäure hat man die Reaction vollkommen in der Gewalt.

Das Rohproduct A besteht ganz überwiegend aus Nitroformaldehydrazon, welches sich — in später näher zu erörternder Weise — unter der Einwirkung von Essigsäure in Nitroformazyl umwandelt. In einem Fall erwies sich jenes Rohproduct sogar als fast reines Nitroformaldehydrazon.

Versuch IV.

Darstellung von Nitroformaldehydrazon, $O_2N.CH:N_3H.C_6H_5$.

Man benutze die unter »Versuch III« gegebene Vorschrift, trage aber in diesem Fall unter Einhaltung der obigen Vorsichtsmaassregeln

die Lösung des Natrium-Isonitromethans in diejenige des neutralisirten Diazoniumsalzes ein. Die sehr bald erstarrende, rothe Fällung wird nach viertelstündigem Stehen bei 0° abfiltrirt und gut ausgewaschen; sie besteht aus Nitroformaldehydrazon und ganz wenig Nitroformazyl. Zur Trennung beider wird in etwa 500 ccm ein- bis zwei-fach normaler Natronlauge gelöst und fractionirt unter fleissigem Umrühren mit Säure gefällt; erst scheidet sich die schwächer saure Formazylverbindung ab, dann — sobald sich auf Zusatz eines Tropfens Säure nicht mehr rothe, sondern dauernd gelbe Streifen zu zeigen beginnen — das Nitroformaldehydrazon. Das Nitroformazyl — im Gewicht von 7 g — ist direct fast rein; ebenso das in Form der β -Verbindung ausfallende Nitroformaldehydrazon (40–45 g, bei 83° — statt bei 84.5–85.5° — schmelzend¹⁾). Man verwandle Letzteres in das prachtvoll krystallisirende Isomere (α vom Schmp. 74.5–75.5°), indem man es in Portionen von je 5 g aus siedendem Ligroin möglichst rasch umkrystallisirt. Aus 15 g des mit Säure ausgefällten β -Körpers werden 12–13 g analysenreines α -Nitroformaldehydrazon erhalten.

Sowohl Nitroformazyl wie Nitroformaldehydrazon sind im hiesigen Laboratorium untersucht worden; mit welchem Ergebniss, wird später mitgetheilt werden.

Zürich, Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

327. Ernst Erdmann und Hugo Erdmann: Zur Kenntniss des Neroliöles²⁾.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Wir nehmen Anlass, auf eine Reclamation von Hrn. Heinrich Walbaum³⁾ zu antworten.

Hr. Walbaum ist im Irrthum, wenn er glaubt, »die erste wissenschaftliche Mittheilung« über das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester im Neroliöle befinde sich im Aprilbericht 1899 der Firma Schimmel & Co. Inwiefern Handelsberichte überhaupt als wissenschaftliche Quelle anzusehen sind, haben wir hier nicht zu er-

¹⁾ In anderen Fällen war das Verhältniss etwas zu Gunsten des Nitroformazyls verschoben, immer aber trat die Menge des Letzteren sehr erheblich zurück gegen diejenige des Nitroformaldehydrazons.

²⁾ Vergl. diese Berichte 32, 1213.

³⁾ Diese Berichte 32, 1512.