

331. Franz Feist: Notiz über Hydrazone und Osazone aus *p*-Nitrophenylhydrazin.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Als Vergleichspräparate wurden im Verlauf der in den vorhergehenden Abhandlungen niedergelegten Studien einige neue Hydrazone und Osazone mit Hilfe des *p*-Nitrophenylhydrazins¹⁾ dargestellt, die sich in Bezug auf Beständigkeit, leichte Abscheidung und charakteristische Eigenschaften den bereits bekannten analogen Derivaten²⁾ dieses Hydrazins vollkommen an die Seite stellen.

Furfurol-*p*-nitrophenylhydrazon, $C_4H_3O.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$.

Als hellrother Niederschlag fällt diese Verbindung beim Mischen einer wässrigen Furfurollösung mit einer filtrirten Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin in Doppelnormal-Salzsäure aus. Es wird aus Alkohol umkrystallisirt. In Natronlauge löst es sich hinbeer-rothviolett. Schmp. 127°.

0.0934 g Subst.: 15.8 ccm N (23°, 721 mm).

$C_{11}H_9N_3O_3$. Ber. N 18.18. Gef. N 18.02.

α -Methylfurfurol-*p*-nitrophenylhydrazon, $CH_3.C_4H_2O.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$.

Das α -Methylfurfurol wurde durch Destillation von 8 g krystallisirter Rhamnose (Kahlbaum) mit einem Gemisch von 40 ccm concentrirter Schwefelsäure und 140 ccm Wasser gewonnen. Das Destillat zeigt die von Tollens⁴⁾ angegebenen charakteristischen Reactionen des α -Methylfurfurols. Es wurde direct mit einer salzsauren Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt, wobei das Hydrazon sofort als scharlachrother Niederschlag ausfällt, der sich harzig zusammenballt. Aus sehr verdünntem Alkohol erhält man es als rubinrothes Pulver. Schmp. 130°. In verdünnter Natronlauge löst es sich, etwas schwerer als das Hydrazon des Furfurols, mit kirschrother Farbe.

0.1133 g Subst.: 18.6 ccm N (19°, 704 mm).

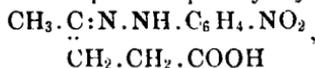
$C_{12}H_{11}N_3O_3$. Ber. N 17.14. Gef. N 17.45.

¹⁾ Bamberger und Kraus, diese Berichte 29, 1834.

²⁾ Hyde, diese Berichte 32, 1813.

³⁾ Bamberger und Djerdjian, diese Berichte 33, 540.

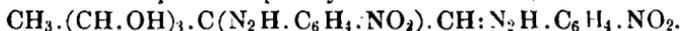
⁴⁾ Widtsoe und Tollens, diese Berichte 33, 144. Methylfurfurol dampf färbt Anilinacetatpapier allerdings zuerst schwefelgelb; die Färbung geht aber bald in roth über, die indessen der durch Furfurol bewirkten an Intensität nachsteht.

Lävulinsäure-*p*-nitrophenylhydrazon,

fällt ebenfalls sofort als hellgelber Niederschlag aus. Umkrystallisirt aus Alkohol, stellt es glänzende Nadelchen dar. Schmp. 174—175°. In Natronlauge löst es sich feurig-almandinroth.

0.1220 g Sbst.: 19.2 ccm N (24°, 720 mm).

$\text{C}_{11} \text{H}_{13} \text{N}_3 \text{O}_4$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.66.

p-Nitrophenylrhamnosazon,

1 g Rhamnose mit 4 Mol.-Gew. Nitrobase, in verdünnter Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt, scheidet in wenigen Minuten das dunkelrothe Osazon ab. Es löst sich ziemlich schwer in Alkohol und scheidet sich langsam wieder aus in mikroskopischen zinnoberrothen Nadelchen. Nach dem Trocknen ist es dunkelbraunroth. In Natronlauge löst es sich, gleich dem Nitroglucososazon, mit tiefblauer Farbe (wie ammoniakalische Kupferlösung), die bei schwachem Erwärmen in dunkelviolett übergeht. Schmp. 208° unter Aufschäumen.

0.0992 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 723 mm).

$\text{C}_{18} \text{H}_{20} \text{N}_6 \text{O}_7$. Ber. N 19.44. Gef. N 19.50.

332. W. Autenrieth und P. Rudolph: Die »Phosphorylirung« der aromatischen Aminbasen.

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Brg.]

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn O. Ruff.)

Wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat¹⁾, lassen sich einwerthige Phenole und ihre Substitutionsproducte nach Art der Schotten-Baumann'schen Methode der Benzoylirung leicht phosphoryliren, wenn man ihre Lösung in überschüssiger Natronlauge mit Phosphoroxchlorid tüchtig durchschüttelt. Hierbei erhält man ein neutrales Phosphorsäurederivat der allgemeinen Formel $\text{OP}(\text{OR})_3$ und die entsprechende disubstituirte Phosphorsäure, $\text{OP}(\text{OR})_2\text{OH}$. Der neutrale Phosphorsäureester scheidet sich bei dieser Reaction direct aus, während die betreffende Säure als Natriumsalz in Lösung bleibt. — Seit einiger Zeit mit dieser Reaction beschäftigt, haben wir versucht, dieselbe auch auf primäre Aminbasen, besonders auf die

¹⁾ Diese Berichte 30, 2369.