

entscheiden, wird voraussichtlich keine Schwierigkeiten darbieten. Die Base $C_5H_{11}N_3$ sollte z. B., wenn sie die von mir vermuthete Constitution besitzt, also zur Klasse der Amidrazone (Hydrazidine) gehört, mit Leichtigkeit in ein Triazolderivat überführbar sein¹⁾.

Zürich. Analyt. chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

309. A. Wohl und Hans Schiff: Ueber Derivate des Phenyltriazans.

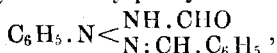
[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Mai 1902.)

Aus Nitrosoderivaten der Hydrazine wird, wie der Entdecker dieser Körperklasse, E. Fischer, gezeigt hat, auch bei gelindeste Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure die Nitrosogruppe abgespalten und ein Hydrazinderivat zurückgebildet²⁾.

Zu dem gleichen Ergebniss ist auch kürzlich wieder Voswinckel³⁾, der die Reductionsmethoden vielfach variirte, bei Untersuchung des Benzoylphenylhydrazins und phenylhydrazinsulfosauren Kaliums gelangt.

Vor etwa zwei Jahren hat der Eine von uns⁴⁾ mitgetheilt, dass das Nitrosoformylphenylhydrazin bei der Reduction mit Natriumamalgam in absoluter alkoholischer Lösung ein bemerkenswerth anderes Verhalten zeigt. Aus der reducirten Lösung liess sich durch Benzaldehyd eine sehr beständige Verbindung abscheiden, für die die Analyse drei Stickstoffatome im Molekül nachwies, und die dementsprechend als Benzylidenformylphenyltriazan,



angesprochen wurde. Das war die erste eigentliche Triazanverbindung mit drei, in offener Kette einfach aneinander geknüpften Stickstoffatomen, die sonst nur an Wasserstoff- oder Kohlenstoff-Radicale gebunden sind.

Durch die weitere Untersuchung, über die wir hier berichten, wird die oben angenommene Structur der Verbindung einwandfrei bewiesen und zugleich gezeigt, dass die Reducirbarkeit zu Triazanderivaten auf das Formylderivat des Nitrosophenylhydrazins nicht beschränkt ist.

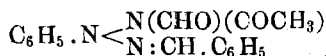
Durch energische Acetylirung lässt sich nämlich im Benzylidenformylphenylhydrazin ein Wasserstoffatom durch die Acetylgruppe er-

¹⁾ vergl. die Triazolsynthesen von Pinner, Bamberger, Engelhard etc., zusammengestellt in Brühl's Lehrbuch der Chemie Bd. VI.

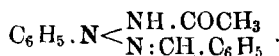
²⁾ Ann. d. Chem. 190, 113, 114, 116. ³⁾ Diese Berichte 34, 2352, 2354 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 2759 [1900].

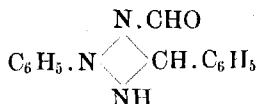
setzen, und zwar findet der Ersatz statt an demselben Stickstoffatom, an das bereits die Formylgruppe gebunden ist:



Das ergibt sich aus dem ganz veränderten Verhalten des Acetylproductes gegenüber der ursprünglichen Verbindung. Während diese als monosubstituirtes Formamid eine ausgesprochene Säure darstellt, sich in wässrigem Alkali leicht löst und auch beim Kochen damit recht beständig ist, wird die Acetylverbindung als disubstituirtes Formamid von Alkalilösungen in der Kälte nicht aufgenommen, beim Erwärmen aber leicht zerlegt. Dabei spaltet sich nicht die Acetyl-, sondern die stärker saure Formyl-Gruppe ab, und es entsteht ein Benzylidenacetylphenyltriazan der Formel



Die neue Acetylverbindung ist nun ebenfalls zum Unterschied von der Formylverbindung in Alkali kaum stärker löslich als in Wasser. Das zeigt also, dass die Säurenatur der Formylverbindung thatsächlich nur auf ihrem Charakter als monosubstituirtes Formamid beruhen kann und schliesst die Ringformel



aus, bei der die Säurenatur auf dem an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome beruhen würde und Formyl- und Acetyl-Product gleichen Charakter haben müssten.

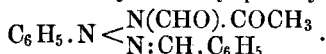
Nachdem einmal die Acetylverbindung auf einem Umwege gewonnen war, lag der Versuch nahe, auch das Nitrosoacetylphenylhydrazin, trotz früherer Misserfolge, nach der für die Formylverbindung erprobten Vorschrift zu reduciren und die Lösung mit Benzaldehyd zu fällen; es wurde so in der That dasselbe Acetyltriazanderivat direct erhalten.

Nitroso-formyl-phenylhydrazin.

13.6 g Formylphenylhydrazin ($\frac{1}{1}$, Mol.-Gew.) werden in 100 ccm ca. zweifach normaler Natronlauge unter Verreiben gelöst, filtrirt, 10 g Nitrit zugegeben und die Lösung stark gekühlt. Dann werden auf einmal 150 ccm ca. zweifach normaler Schwefelsäure, ebenfalls bis zur beginnenden Eisbildung abgekühlt, hinzugegeben, kräftig geschüttelt und die sofort als hellgelber Niederschlag ausfallende Nitrosoverbindung abgesaugt; dieselbe ist nach dem Auswaschen und Trocknen in vacuo für die Weiterverarbeitung genügend rein.

Die Eigenschaften der Nitrosoverbindung sind schon früher beschrieben, ebenso die Ueberführung in das Benzylidenformylphenyltriazan.

Benzyliden-acetyl-formylphenyltriazan,

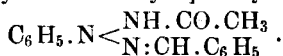


10 g Benzylidenformylphenyltriazan werden mit 200 ccm reinem, phosphorfreiem Acetylchlorid und 10 ccm Essigsäureanhydrid etwa drei Stunden bis zur vollständigen Lösung gekocht. Nach Vertreiben des Acetylchlorids auf dem Wasserbade wird der Rückstand in Wasser gegossen, mit Natriumbicarbonat neutralisirt, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung verdampft; aus Alkohol weisse, spiessige Nadeln, Schmp. 125^o, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroläther.

0.1918 g Sbst.: 0.4754 g CO₂, 0.0919 g H₂O. — 0.1275 g Sbst.: 16.7 ccm N (15^o, 758 mm).

C₁₆H₁₅O₂N₃. Ber. C 68.24, H 5.37, N 14.97.
Gef. » 67.61, » 5.36, » 15.18.

Benzyliden-acetyl-phenyltriazan,



Die zuvor beschriebene Substanz wird in Alkohol gelöst, überschüssige Kalilauge zugegeben, bis zum Verschwinden des Alkohols gekocht und das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen; dasselbe erstarrt nach dem Verdampfen des Aethers. Aus 50-procentigem Alkohol weisse Nadeln, die bei 162—164^o unter Zersetzung schmelzen.

0.2022 g Sbst.: 0.5247 g CO₂, 0.1064 g H₂O. — 0.1292 g Sbst.: 19.2 ccm N (18^o, 746 mm).

C₁₅H₁₅ON₃. Ber. C 71.08, H 5.97, N 16.63.
Gef. » 70.78, » 5.89, » 16.94.

Nitroso-acetyl-phenylhydrazin, C₆H₅ · N(NO) · NH · COCH₃.¹⁾

12 g Acetylphenylhydrazin werden in 45 ccm Alkohol und 15 ccm Kalilauge (33-proc.) gelöst, mit einer gesättigten Lösung von 18 g Natriumnitrit versetzt, wenn nöthig filtrirt, und unter guter Kühlung mit 38.5 ccm Schwefelsäure (fünffach normal), die auf 120 ccm verdünnt war, auf einmal versetzt. Nach kurzer Zeit äthert man aus und verdampft den Aether im Vacuum.

Die zurückbleibende Masse erstarrt vollkommen. Man erhält etwa 10 g Nitrosoverbindung. Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals mit Benzol verrieben. Sie zersetzt sich aber ziemlich schnell.

¹⁾ Von E. Fischer (Ann. d. Chem. 190, 130) bereits erwähnt, aber nicht beschrieben.

Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Schmp. 63° unter Zersetzung.

0.1461 g Sbst.: 30.4 ccm N (17°, 753 mm). — 0.1486 g Sbst.: 29.3 ccm N (16°, 752 mm).

$C_8H_9O_2N_3$. Ber. N 23.50. Gef. N 23.99, 22.86.

4.5 g der Nitrosoverbindung werden in 45 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 72 g Natriumamalgam von 2.8 pCt., die auf einmal eingetragen werden, unter Kühlung geschüttelt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde wird die Lösung vom Quecksilber abgossen, mit Essigsäure angesäuert, mit 3 ccm Benzaldehyd versetzt und in 250 ccm Wasser gegossen; die Menge der abgeschiedenen Benzylidenverbindung beträgt ca. 3.2 g. Aus 50 procentigem Alkohol weisse Nadeln, die für sich und mit dem auf anderem Wege erhaltenen Benzylidenacetylphenyltriazan gemischt unter Zersetzung bei 162–164° schmelzen.

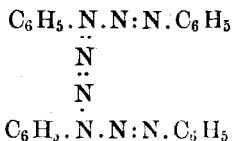
0.1812 g Sbst.: 25.1 ccm N (15°, 771 mm).

$C_{15}H_{15}ON_3$. Ber. N 16.63. Gef. N 16.54.

Die Spaltung der Benzylidenverbindungen ist bisher nicht gelungen. Verdünnte und concentrirte Mineralsäure greifen erst beim Erhitzen an und führen dann weiter bis zum Phenylhydrazin; in alkoholischer Lösung werden die Verbindungen schon in der Kälte von Mineralsäuren in tiefgefärbte, noch nicht näher untersuchte Producte umgewandelt, ohne dass Benzaldehyd in wesentlichen Mengen aufträte.

Versucht man die Bildung der Benzylidenverbindungen zu umgehen, so zeigt sich, dass die reducirten alkoholischen Lösungen alkalisch wie nach dem Neutralisiren im Wesentlichen unzersetzt in vacuo eingedampft werden können; denn aus dem sofort mit Alkohol aufgenommenen Rückstand ist wiederum Benzylidenverbindung zu erhalten. Will man aber nun aus dem Eindampfrückstand das Reactionsproduct direct isoliren, z. B. durch Wasserzusatz und Ausäthern, so verbleibt nach wiederholtem Umlösen des Productes, das sich an der Luft sofort tiefroth gefärbt hat, nichts als das Acylhydrazin, von dem man ursprünglich ausgegangen war.

Dieses Verhalten erinnert ungemein an Beobachtungen, über die wir vor zwei Jahren¹⁾ bei den Oxydationsproducten der Diazohydrazide, den Bisdiazotetrazonen, z. B.



berichtet hatten. Auch hier wird, wenn man die reine Verbindung in

¹⁾ Diese Berichte 33, 2748 [1900].

Lösung bringt, neben tief gefärbten Zersetzungsproducten, als einzig isolirbare Substanz die entsprechende Diazoamidverbindung

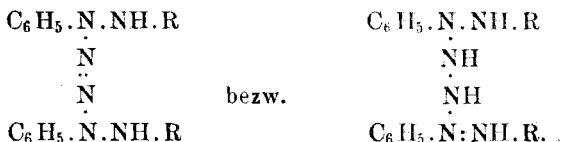


wiedererhalten.

Dass die Lösungen der Nitrosohydrazine nach der Reduction die entsprechende Triazanverbindung



enthalten, wird durch die gute Ausbeute an Benzylidenverbindung erwiesen. Dass die Verbindungen durch den Luftsauerstoff unter tiefer Färbung leicht oxydirt werden, zeigt der Augenschein und steht auch mit dem Hydrazincharakter im besten Einklang. Nur wird in diesem Falle die Oxydation nicht wie bei dem Phenylhydrazin zunächst zwei Wasserstoffatome an benachbarten Stickstoffatomen angreifen, sondern so verlaufen müssen, dass zwei Triazancomplexe gekuppelt werden, etwa entsprechend den Formeln



Diese Producte entsprechen den oben erwähnten Bis diazotetrazenen und erleiden die gleiche, noch näher aufzuklärende Zersetzung.

Es ist zu prüfen, wie weit dieser Zersetzlichkeit sich entgegenwirken lässt beim Ersatz von Formyl und Acetyl durch andere Gruppen oder, entsprechend den Erfahrungen, über die wir bei den Diazohydraziden¹⁾ berichtet hatten, durch Ersatz des Phenyls durch einen Rest, der dem Molekül stärker basischen Charakter giebt, z. B. durch Benzyl. In dieser Richtung sollen die Versuche über Reduction von Nitrosohydrazinen weitergeführt werden.

310. A. Wohl und Franz Frank: Ueber das Acetal des Crotonaldehyds und die Ueberführung desselben in Methyltriöse (Methylglyceraldehyd).

(Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 12. Mai 1902.)

Die in Naturproducten aufgefundenen Zucker, die an Stelle eines endständigen Wasserstoffatoms eine Methylgruppe enthalten, gehören der Aldehydreihe an und sind Pentosen. Von dem wichtigsten derselben, der Rhamnose, aus hat E. Fischer durch Aufbau die

¹⁾ Diese Berichte 33, 2745 [1900].