

Thonerde durch Ammoniak abgeschieden und als Al_2O_3 gewogen; Letzteres war rein weiss, enthielt also keine Spur Mangan.

I. $0.2365 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.9174 \text{ g KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O} = 1.1539 \text{ g angewandte Substanz}; 0.0463 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0431 \text{ g MnO} = 3.73 \text{ pCt. MnO (ber. 3.72 pCt.) und } 0.0990 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 8.58 \text{ pCt. Al}_2\text{O}_3 \text{ (ber. 8.56 pCt.)}.$

II. $0.4920 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.5504 \text{ g KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O} = 1.0424 \text{ g angewandte Substanz}; 0.0960 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0893 \text{ g MnO} = 8.57 \text{ pCt. MnO (ber. 8.57 pCt.) und } 0.0594 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 5.70 \text{ pCt. Al}_2\text{O}_3 \text{ (ber. 5.68 pCt.)}.$

III. $0.3785 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.6712 \text{ g KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O} = 1.0497 \text{ g angewandte Substanz}; 0.0738 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0687 \text{ g MnO} = 6.54 \text{ pCt. MnO (ber. 6.55 pCt.) und } 0.0724 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 6.95 \text{ pCt. Al}_2\text{O}_3 \text{ (ber. 6.93 pCt.)}.$

Heidelberg, Laboratorium von Dr. Dittrich.

548. Hugo Voswinckel: Ueber Azoaldoxime und Hydrazidine.

(Eingegangen am 17. Juli 1902.)

Nachdem nunmehr für die mehrfach besprochene Verbindung $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}^1$) die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, Phenylazoacetaldoxim, als feststehend betrachtet werden kann²⁾, sind auch die übrigen, von mir dargestellten, zu derselben Klasse gehörigen Verbindungen dementsprechend zu formuliren:

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}^3$) = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, Phenylhydrazoacetaldoxim, nebst HCl-Salz,

$\text{Cl} \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}^4$) = $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, *p*-Chlorphenylazoacetaldoxim,

$\text{Cl} \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}^5$) = $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, *p*-Chlorphenylhydrazoacetaldoxim, nebst HCl-Salz,

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}^6$) = $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, *p*-Tolylazoacetaldoxim,

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}^7$) = $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, *p*-Tolylhydrazoacetaldoxim,

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2^8$) = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, Carbanilphenylazoacetaldoxim,

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2^9$) = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$, Acetylphenylazoacetaldoxim, und

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_7^{10}$) = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}[:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3] \cdot \text{CH}_3$, Pikrylphenylazoacetaldoxim.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2485 [1899].

²⁾ Bamberger, diese Berichte **35**, 1896 [1902].

³⁾ Diese Berichte **32**, 2486 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte **32**, 2487 [1899].

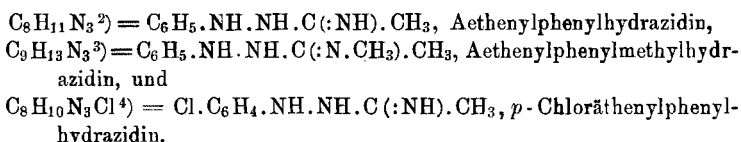
⁵⁾ Diese Berichte **32**, 2486 [1899]. ⁶⁾ Diese Berichte **32**, 2492 [1894].

⁷⁾ Diese Berichte **32**, 2492 [1899]. ⁸⁾ Diese Berichte **33**, 2797 [1901].

⁹⁾ Diese Berichte **33**, 2797 [1900]. ¹⁰⁾ Diese Berichte **33**, 2798 [1900].

Auch die sauerstofffreien Reductionsproducte haben sich bei einer erneuten Untersuchung, im Gegensatz zu der früheren¹⁾ cyclischen Auffassung, als Verbindungen mit gestreckter Stickstoffkette erwiesen, die somit in die Klasse der Hydrazidine (Amidrazone) gehören.

Die folgenden, von mir dargestellten Verbindungen dieser Art sind daher zu formuliren:



Der Beweis für die Richtigkeit dieser Formulirung hat sich einerseits durch den Nachweis der Identität der Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$ mit dem schon vor längerer Zeit von Pinner⁵⁾ dargestellten Aethenylphenylhydrazidin, andererseits durch die Rückverwandlung derselben mittels Hydroxylamin in Phenylazoacetaldoxim erbringen lassen.

Aethenylphenylhydrazidin-chlorhydrat,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{CH}_3, \text{HCl resp. } \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3, \text{HCl.}$

Diese Verbindung wurde von Pinner⁶⁾ bereits vor längerer Zeit durch wochenlanges Stehenlassen einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und salzsaurem Acetimidoäthyläther in absolut-alkoholischer Lösung dargestellt.

Wegen der Langwierigkeit und der geringen Ausbeute, welche dieses Verfahren ergab, wurde auf den gütigen Rath des Hrn. Pinner dasselbe für den vorliegenden Fall dahin abgeändert, dass statt der salzsauren Salze in alkoholischer Lösung die freien Basen in ätherischer Lösung in molekularen Mengen zusammengebracht wurden.

9 g salzsaure Acetimidoäthyläther wurden in eine concentrirte und mit Aether überschichtete Lösung von 21 g Natriumcarbonat eingetragen, durchgeschüttelt und nach Abheben der ätherischen Lösung noch zweimal mit Aether extrahirt. Die so erhaltenen, vereinigten, durch ein trocknes Filter gegossenen, ätherischen Lösungen des Imidoäthers wurden mit 8 g Phenylhydrazin versetzt und sich selbst überlassen. Die ursprünglich farblose Lösung färbt sich erst gelb, dann roth und giebt nun mit concentrirter Salzsäure eine intensive rothviolette Färbung. Nach vierstündigem Stehen wurden 8 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) zugesetzt, worauf der gesammte Kolbeninhalt

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1009 [1902].

²⁾ Diese Berichte **32**, 2888 [1899] und **33**, 2796 [1900].

³⁾ Diese Berichte **32**, 2490 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte **34**, 2350 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte **17**, 2002 [1884]. ⁶⁾ Diese Berichte **17**, 2002 [1884].

krystallinisch erstarrte. Derselbe wurde nach dem Abdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur mit etwas absolutem Alkohol versetzt, auf ein Filter gebracht, abgesogen und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Hierbei geht das in absolutem Alkohol äusserst leicht lösliche Azidin in das Filtrat über, während reines, salzsaures Phenylhydrazin (ca. 6 g) auf dem Filter zurückbleibt. Der Phenylhydrazin ist also nicht ganz zur Hälfte in Reaction getreten. Dennoch unterbricht man die Reaction am besten schon nach der angegebenen Zeit, da bei längerem Stehen sich ein anderes, demnächst zu erwähnendes Product bildet.

Durch nochmaliges Abdunsten der Lösung im Vacuum und abermalige Behandlung mit wenig absolutem Alkohol lässt sich das salzsaure Azidin vollständig vom salzsauren Phenylhydrazin trennen und krystallisirt aus der mit Blutkohle entfärbten und stark eingeengten Lösung in kleinen, ziemlich derben Nadeln. Dieselben wurden abermals in wenig absolutem Alkohol aufgenommen und hieraus durch Ligroïn (Sdp. 50°) nach Abfiltriren einer ersten Trübung gefällt. Die so erhaltenen, schönen, langen, seideglänzenden Nadeln schmelzen, vacuumtrocken im Capillarrohr schnell erhitzt, bei 140° in ihrem Krystallwasser, erstarren darauf wieder und zeigen nun den Schmp. 205°. Ganz ebenso verhält sich das salzsaure Salz der durch Reduction von Phenylazoacetaldoxim erhaltenen Base $C_8H_{11}N_3$, wenn man das rohe Salz aus Alkohol-Ligroïn umkrystallisirt verwendet. (Ein mehrfaches Umkrystallisiren aus wässrigen Lösungsmitteln verändert den Schmelzpunkt nicht unerheblich.)

0.1955 g Sbst.: (vac.-tr.) 0.0088 g Gew.-Abnahme bei 105°. — 0.1956 g Sbst.: 0.3649 g CO_2 , 0.1172 g H_2O . — 0.1654 g Sbst.: 32.70 ccm N (19.9°, 757.5 mm). — 0.3405 g Sbst.: 0.2600 g AgCl.

$C_8H_{11}N_3.HCl + \frac{1}{2}aq$. Ber. H_2O 4.6. Gef. H_2O 4.5.

$C_8H_{11}N_3.HCl$. Ber. C 51.75, H 6.47, N 22.64, Cl 19.14.

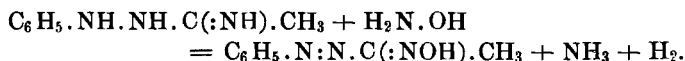
Gef. « 50.88, » 6.69, » 24.64, » 18.89.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethenylphenylhydrazidin.

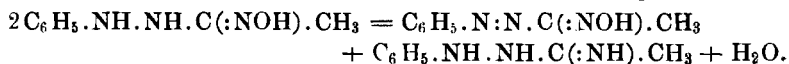
Die Identität der erwähnten beiden Verbindungen und gleichzeitig auch die angenommene Constitutionsformel derselben hat sich noch auf einem anderen Wege, der gleichzeitig eine neue Synthese der Azoaldoxime in sich schliesst, erweisen lassen.

Bringt man nämlich die äquimolekularen Mengen von salzsaurem Aethenylphenylhydrazidin, salzsaurem Hydroxylamin und die doppelte molekulare Menge Kaliumcarbonat in concentrirter wässriger Lösung zusammen und lässt 24 Stunden stehen, so scheidet sich eine ziemlich derbe, mit etwas Harz durchsetzte braune Krystallmasse ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren feine orangefarbene Nadelchen

liefert, die in allen Eigenschaften mit dem aus Nitrosophenylhydrazin und Aldehydammoniak erhaltenen Phenylazoacetaldoxim übereinstimmen:



Der Vorgang ist vollkommen analog der von Pinner¹⁾ beobachteten Einwirkung von Hydroxylamin auf Imidoäther und Amidine. Das Azidin scheint also in diesem Falle in der Imidoform zu reagieren, zunächst Hydrazoacetaldoxim zu bilden, welches alsdann theils unter Wasserstoffabspaltung in die Azoverbindung übergeht, theils durch eben diesen Wasserstoff zu Aethenylphenylhydrazidin reducirt wird. Das Letztere wurde zwar bei der vorstehend beschriebenen Reaction nicht isolirt, dafür aber in principiell analoger Weise, d. h. ohne Zusatz eines Reducensmittels, in grösserer Menge durch blosses Kochen von Phenylhydrazoacetaldoxim mit Wasser dargestellt:



Man erhält so das Aethenylphenylhydrazidin in guter Ausbeute, neben etwas Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wenn man in folgender Weise verfährt:

10 g Phenylhydrazoacetaldoxim²⁾ werden in möglichst wenig absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, bis zur deutlichen Trübung mit Wasser versetzt und etwa eine halbe Stunde unter weiterem Wasserzusatz gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich gelbbraun, wird stark alkalisch und scheidet beim Erkalten nach dem Ansäuern mit Salzsäure das zurückgebildete Phenylazoacetaldoxim in feinen orangefarbenen Nadeln ab, während aus der filtrirten Mutterlauge nach dem Klären mit Blutkohle, Entfernen des Phenylhydrazins mittels Benzaldehyd und Einengen auf dem Wasserbade das salzsaure Salz des Aethenylphenylhydrazidins in feinen Nadelchen auskrystallisirt. Aus Alkohol-Ligroin umkrystallisirt, stimmt es in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem in der früher angegebenen Weise erhaltenen überein.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 17, 184 [1884].

²⁾ Diese Verbindung wurde nicht wie früher (diese Berichte 32, 2486 [1896]) durch Erwärmen des Phenylazoacetaldoxims mit Schwefelammonium, sondern durch blosses Stehenlassen der ammoniakalischen Lösung desselben mit überschüssigem wässrigem Schwefelammonium dargestellt. Hierbei beginnt schon nach wenigen Minuten die Abscheidung der Hydrazoverbindung in schönen glänzenden Blättchen.