

mit Sdp. oberhalb 350° (Grünhagen). Den Anspruch auf den Namen »Methylen-di-*o*-toluidin« kann nur der Körper vom Schmp. 52° machen, den wir nach Eberhardt und Welter, sowie nach Eibner erhalten haben.

Das Präparat von Senier und Goodwin haben wir ebenfalls dargestellt und vorläufig constatirt, dass es im Vacuum glatt destillirt. Ob in ihm vielleicht die tertiäre Base  $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH}_2]_n$  vorliegt, müssen specielle Versuche entscheiden.

R = *m*-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Oel, Sdp. 220—222°; Sdp. 146° unter Zersetzung bei 13 mm Druck (Bischoff und Reinfeld); gelb, amorph, Schmp. 78° bezw. 160°, nicht analysirt (Senier und Goodwin).

R = *p*-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Schmp. 89° (Eibner), von uns bestätigt. — Schmp. 149—150° (Senier und Goodwin, nach deren Verfahren wir vorläufig Körper vom Schmelzintervall 198—210° erhalten haben). — Syrup, Sdp. (Zers.) oberhalb 350°; amorphes Pulver, Schmp. gegen 156° (Grünhagen). Hier müssen besondere Versuche Klärung schaffen.

R:	ortho: Schmp.	meta: Schmp.	para: Schmp.
Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	84°	53°	265°
NO <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	195°	214°	244°
COOH·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	158°	129°	167—168°
CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	86°	—	66°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	—	89°

## 10. Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel: Zur Kenntniss des Phenylazoäthyls.

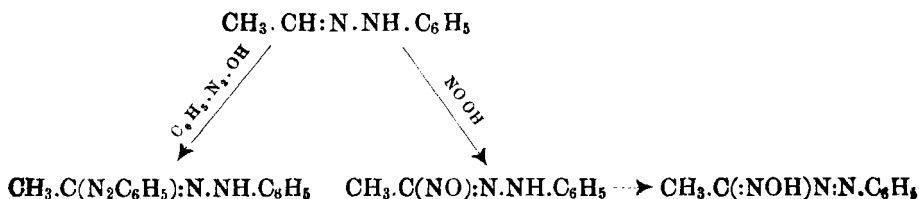
(Eingegangen am 12. December 1902.)

Zur Prüfung der Frage, ob auch die Atomgruppe (N:N) in ähnlicher Weise wie die Combination (C:C) auf geeignet gelagerte Wasserstoffatome »activirend« wirke, haben wir den gemischten Azokohlenwasserstoff von der Formel, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N:N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, der Einwirkung des Diazobenzols und der salpetrigen Säure (des Amylnitrits) ausgesetzt und im ersten Fall Phenylazoformazyl (I), im zweiten Phenylazoacetaldoxim (II) erhalten:



In diesem Versuchsergebniss eine Bestätigung der Activirungshypothese zu erblicken, ist indess unzulässig, weil sich Phenylazoäthyl unter dem Einfluss der von uns benutzten Agentien (Salzsäure resp.

Natriumäthylat<sup>1)</sup> in Acetaldehydphenylhydrazon umlagert. Es ist also möglich, dass das Phenylazoäthyl an jenen Reactionen nicht als solches, sondern in Form seines Isomerisationsproducts betheiligt ist. Thatsächlich lässt sich Acetaldehydphenylhydrazon mittels Diazobenzol bezw. Amylnitrit im Sinne der Zeichen:

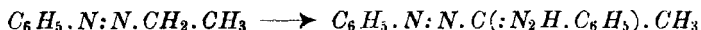


in Methylformazyl bezw. Phenylazoacetaldoxim umwandeln<sup>2)</sup>.

Unerwartet ist, dass das Diazobenzol aus Phenylazoäthyl und aus Acetaldehydrazon verschiedenartige Reactionsproducte erzeugt: aus Ersterem Phenylazoformazyl, aus Letzterem Methylformazyl. Wir sind der Ansicht, dass auch aus dem Phenylazoäthyl zunächst Methylformazyl entsteht, das dieses aber unmittelbar darauf weiterer Einwirkung des Diazotats unterliegt und in Phenylazoformazyl übergeht. Der Eine von uns hat — namentlich seit der Beschäftigung mit den Arylhydroxylaminen — die Ueberzeugung gewonnen, dass die Molekeln im Augenblick ihrer Entstehung anderen Energiegehalt und daher auch andere Reactionsfähigkeit besitzen wie später.

Uebrigens lässt sich unter gewissen Umständen auch

*Methylformazyl aus Phenylazoäthyl,*



erhalten:

Concentrirte wässrige Salzsäure tropfte aus einer feinen Spitze sehr langsam zu [einer in einer Kältemischung befindlichen Lösung von 0.5 g Phenylazoäthyl in der gleichen Menge Amylnitrit. Jeder einfallende Tropfen löste eine stürmische Reaction aus; in der sich sofort dunkelroth färbenden Flüssigkeit schieden sich dunkle Kryställchen ab, welche — auf einem Hartfilter gesammelt — beim Auswaschen mit Wasser orange gelb wurden (Hydrolyse des Chlorhydrats?). Aus erkaltendem Alkohol erscheint diese Substanz in orangerothen,

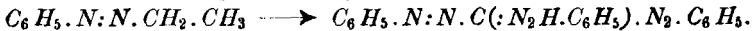
<sup>1)</sup> Wir haben allerdings als umlagerndes Agens (s. unten) Natriumäthylat, bei der Reaction zwischen Phenylazoäthyl und Diazotat Natriumhydroxyd verwendet. Wahrscheinlich wird aber auch Letzteres die Umlagerung des Azokörpers zum Hydrazon bewirken.

<sup>2)</sup> Siehe unsere im gleichen Heft (S. 85) befindliche Mittheilung: Zur Kenntniss des Acetaldehydphenylhydrazons.

blauschimmernden, atlasglänzenden Nadeln, deren gesamntes physikalisches und chemisches Verhalten in unverkennbarer Weise an Formazylverbindungen erinnerte. Ein directer Vergleich mit Methylformazyl<sup>1)</sup> ergab denn auch so weitgehende Uebereinstimmung, dass wir an der Identität beider Präparate nicht zweifeln, obwohl der wegen Substanzmangel nicht zur Constanz gebrachte Schmelzpunkt des aus Phenylazoäthyl und Amylnitrit erhaltenen Körpers um etwa 4—5° niedriger lag als derjenige des Methylformazyls. Der Erfolg dieses Versuches ist übrigens an so engumgrenzte Bedingungen geknüpft, dass wir dieselben bei mehrfacher Wiederholung nicht wieder auffinden konnten.

Die Reaction zwischen Phenylazoäthyl, Salzsäure und Amylnitrit verläuft wohl so, dass der Azokörper durch die Säure zunächst zum Acetaldehydrazon isomerisirt wird (ein von E. Fischer längst constatirter Vorgang), dass das Hydrazon dann hydrolytisch in Phenylhydrazin und Acetaldehyd zerfällt, und dass sich das Phenylhydrazin schliesslich unter der Einwirkung des Amylnitrits zu Diazobenzolnitrat oxydirt (eine ebenfalls für sich realisirbare Reaction). Das Diazosalz combinirt sich dann mit dem Acetaldehydrazon zu Methylformazyl.

*Phenylazoformazyl aus Phenylazoäthyl,*

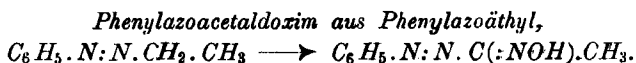


Eine aus 0.6 g Anilin, 10 g doppeltnormaler Salzsäure und 0.45 g Natriumnitrit hergestellte Diazoniumlösung wird in 15 ccm stark gekühlte, achtprocentige Natronlauge eingetragen, darauf mit 0.5 g Phenylazoäthyl und 5 ccm Alkohol vermischt und 45 Minuten ohne Unterbrechung bei 0° geschüttelt. Nach kurzer Zeit beginnen sich an der Gefässwandung dunkelrothbraune, zähflüssige Massen abzusetzen, welche sich bald erbeblich vermehren und dunkler färben; zum Schluss schwimmen nur noch vereinzelt Oeltröpfchen auf der Oberfläche, während sich die Wände des Kölbchens mit einem dunklen zähen Ueberzug bedeckt haben. Man verreibt die Ausscheidung mit scharfkantigen Eisstücken, sammelt sie auf einem im Kühltrichter befindlichen Hartfilter und wäscht gründlich mit Eiswasser aus. Ein Theil des Filterinhalts verwandelt sich bei mehrstündigem Stehen an kaltem Ort in glänzende Krystalle, der Rest<sup>2)</sup> — ein zähflüssiges, fast schwarzes Oel — erstarrt beim Anreiben mit Alkohol. Das auf Thon abgepresste und mit Petroläther gewaschene Präparat

<sup>1)</sup> E. Bamberger und J. Müller, Journ. für prakt. Chem. [2] 64, 213 [1901] und die dort S. 199 angeführten Citate.

<sup>2)</sup> und ebenso das an der Wandung Klebende.

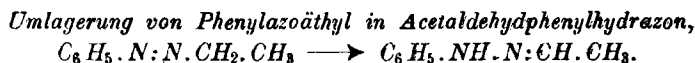
vom Schmp. 139—148° lässt sich durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Alkohol in analysenreine Form bringen. Directer Vergleich mit einem Sammlungspräparat bewies, dass die so erhaltenen diamantglänzenden, rubinrothen Nadeln reines Phenylazofornazyl<sup>1)</sup> sind.



Die Lösung von 0.9 g Amylnitrit (Sdp. 95—98°) in 20 ccm absolutem Alkohol wurde, nachdem ihr erst 5 g einer aus 0.09 g Natrium hergestellten Aethylatlösung und darauf 1 g Phenylazoäthyl hinzugefügt waren, unter wiederholtem Umschütteln bei Zimmertemperatur  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden stehen gelassen und dann nach 10 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt. Die inzwischen intensiv roth gewordene Lösung schied, nach der angegebenen Zeit rasch abgekühlt und auf 100 g zerstoßenes Eis gegossen, wenige perlmutterglänzende farblose Blättchen ab — wahrscheinlich durch Umlagerung entstandenes Acetaldehydrazon (s. unten). Man erhöhte nun die Alkalität durch Zugabe einiger Cubikcentimeter doppelnormaler Natronlauge, entfernte nichtsaure Körper durch viermaliges Ausschütteln mit Aether und entzog der alsdann unter Eiskühlung angesäuerten Lösung das Phenylazoacetaldoxim durch erschöpfendes Ausäthern. Es hinterblieb nach Entfernung des Lösungsmittels als orangegefärbtes Oel (0.55 g), welches sehr bald vollständig zu wawellitartig gruppirten, hellrothen, fast harzfreien Krystallrosetten erstarrte. Zweimaliges Umlösen aus heissem Ligroin genügte, um sie in orangegelbe, glänzende, constant bei 118.5—119.5° schmelzende<sup>2)</sup> Nadeln zu verwandeln, deren Identität durch einen directen Vergleich mit dem aus Phenylazoäthylidennitronsäuremethylester dargestellten<sup>3)</sup> Phenylazoacetaldoxim festgestellt wurde.

0.0511 g Subst.: 11.8 ccm N (14°, 718 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ . Ber. N 25.76. Gef. N 25.62.



Dass diese Umlagerung durch Säuren herbeigeführt werden kann, hat bereits Emil Fischer<sup>4)</sup> gezeigt; dass sie auch unter der Einwirkung von Natriumäthylat stattfindet, beweist der folgende Versuch:

<sup>1)</sup> E. Bamberger und J. Müller, Journ. für prakt. Chem. [2] 64, 200 [1901] und die dort (S. 199) angeführten Citate.

<sup>2)</sup> Sämmtliche Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer, bedürfen also keiner Correctur.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 70 [1902].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 795 [1896].

2 g Phenylazoäthyl (frisch im Vacuum destillirt, Sdp. 62—65° bei 10—12 mm Druck) wurden mit einer aus 0.5 g Natrium und 20 ccm absolutem Alkohol hergestellten Aethylatlösung vermischt, drei Minuten auf siedendem Wasserbade belassen, abgekühlt und dann in 50 ccm Eiswasser gegossen. Dabei schieden sich schwach gelbliche Krystallflocken neben vereinzelt, dünnen, glänzenden Blättchen ab — insgesamt 0.7 g; aus dem Filtrat krystallisirten beim Stehen weitere, aber etwas verharzte Mengen der nämlichen Substanz. Das zuerst abgeschiedene Präparat schmolz, auf Thon getrocknet, unmittelbar bei 92—95°, nach dreistündigem Liegen bei 98—100°. Dasselbe Verhalten zeigte eine zum Vergleich hergestellte und aus 75-procentigem Alkohol umkrystallisirte<sup>1)</sup> Probe von Acetaldehydphenylhydrazon. Auch beim Umkrystallisiren aus Ligroin verhielten sich beide Präparate gleich: sie krystallisirten beim Erkalten in weissen, atlasglänzenden Blättchen, die sofort abgepresst bei 91—95°, nach fünfzehnstündigem Aufbewahren im Vacuum über Schwefelsäure bei 85—90° und nach sechsstündigem Liegen an der Luft bei 62—64° schmolzen. Offenbar handelt es sich hier um die Umwandlung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Form.

Analyse des aus Phenylazoäthyl und Natriumäthylat dargestellten Hydrazons:

0.0505 g Sbst.: 9.4 ccm N (16°, 729 mm).

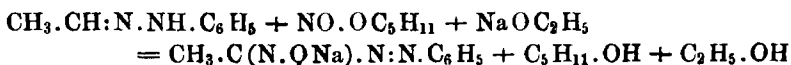
$C_8H_{10}N_2$ . Ber. N 20.89. Gef. N 20.76.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.

## 11. Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel: Studien über Nitrosirung, Oximirung und Nitrirung von Aldehydrazonen.

(Eingegangen am 12. December 1902.)

Die in der voranstehenden Abhandlung mitgetheilten Ergebnisse einer Untersuchung über das Phenylazoäthyl haben den Anstoss gegeben, das Verhalten des Acetaldehydphenylhydrazons gegen Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat zu studiren. Wir fanden, dass unter diesen Umständen eine Oximirung des Hydrazons im Sinne der Gleichung:



stattfindet; denn das aus seinem Natriumsalz in Freiheit gesetzte Reactionsproduct erwies sich als identisch mit dem unlängst beschriebenen

<sup>1)</sup> nachdem sie eine Woche aufbewahrt war.