

12. Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel: Zur Kenntniss des Acetaldehydphenylhydrazons.

(Eingegangen am 12. December 1902.)

Der Gesichtspunkt, welcher für die Inangriffnahme der nachfolgend mitgetheilten Untersuchung maassgebend war, ergibt sich aus dem allgemeinen Theil der vorangehenden Publication. So wenig wie beim Benzaldehydrazon, war es beim Acetaldehydrazon möglich, das erste Product der Amylnitrit-Einwirkung, nämlich das Nitrosoderivat



zu isoliren; dass dasselbe zunächst entsteht, scheint uns nach dem Verhalten der aromatischen Aldehydrazone¹⁾ unzweifelhaft zu sein. Es lagert sich indess so leicht in das Phenylazoacetaldoxim um,



dass es zur Verwirklichung dieser (bei aromatischen Nitrosoaldehydrazonen erst durch Natriumäthylat oder Pyridin¹⁾ erreichbaren) Isomerisation garnicht erst des Zusatzes eines alkalischen Mittels bedarf. Daher verwandelt sich Acetaldehydrazon unter denselben Umständen in Phenylazoacetaldoxim (I), unter welchen aus Anisaldehydrazon und aus den drei Nitrobenzaldehydrazonen die entsprechenden Nitrosohydrazone¹⁾ (II) erhalten werden:



Es scheint uns, als ob durch diese Beobachtung die experimentellen Grundlagen eines bekannten, von V. Meyer aufgestellten Satzes erschüttert werden: dass nämlich Moleküle mit der (actuellen oder potentiellen) Atomgruppe $\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ durch salpetrige Säure nicht nitrosirt, sondern oximirt werden. Sollte nicht auch in diesen Fällen — wie bei den Aldehydrazonen — zunächst ein Nitrosoderivat entstehen, das sich erst nachträglich in das Oxim umlagert? und sollte nicht das Nitrosoderivat bei Anwendung von Amylnitrit¹⁾ festzuhalten sein²⁾?

¹⁾ s. die vorangehende Abhandlung.

²⁾ Versuche zur Verwirklichung dieses Gedankens sind in Aussicht genommen.

Nachtrag: Neuerdings sind von Jul. Schmidt (diese Berichte 35, 2323, 2336, 3727 [1902]), sowie O. Piloty und Steinbock (ibid. 3114) secundäre aliphatische Nitrosokörper und deren Umlagerung in Oxime beschrieben: $>\text{CH} \cdot \text{NO} \longrightarrow >\text{C} : \text{NOH}$. Es darf wohl hervorgehoben werden, dass der Inhalt unserer obigen und der vorangehenden Mittheilung bereits Ende November 1901 experimentell abgeschlossen war, und dass beide Abhandlungen in der heute vorliegenden Form (einschliesslich obiger Bemerkung über V. Meyer's Nitrosirungsansicht) bereits im December 1901 niedergeschrieben worden sind. Die in dieser und den voranstehenden Abhandlungen niedergelegten Versuchsergebnisse sind im September 1901 auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg vorgetragen worden.

Henrich¹⁾ hat bekanntlich zuerst die Hypothese aufgestellt, dass eine mehrfache Bindung activirend auf »benachbarte« Wasserstoffatome einwirkt:



Unsere heutigen Beobachtungen lassen sich mit dieser Ansicht in Uebereinstimmung bringen, wenn man sie — den ungesättigten Zustand des dreiwertigen Stickstoffatoms berücksichtigend — in Vorländer's²⁾ Sinn erweitert:



Phenylazoacetaldoxim, $\text{CH}_3.\text{C}(\text{:NOH}).\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5.$

a) Darstellung mittels Amylnitrit und Natriumäthylat.

Eine aus 1.72 g Natrium und 100 ccm absolutem Alkohol hergestellte Aethylatlösung wurde mit 5 g Acetaldehydrazon und 8.5 g Amylnitrit (Sdp. 95–98°) versetzt und sofort auf dem Wasserbade eine viertel Stunde im Sieden erhalten. Die alsdann etwas trübe und dunkel rothbraune Lösung wurde abgekühlt, in 200 ccm Eiswasser gegossen, nach Zusatz von 20 ccm doppeltnormalem Natron zur Entfernung von Beimengungen sechsmal ausgeäthert, mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung angesäuert und das Phenylazoacetaldoxim durch erschöpfendes Ausäthern gesammelt. Es hinterblieb nach Entfernung des Extractionsmittels als krystallinischer, mit etwas Harz durchsetzter Rückstand (5.6 g) und wurde durch Aufnehmen in halbnormaler Natronlauge (welche das Harz zurückliess) und Wiederausfällen mit Säure gereinigt (3.8 g, Schmp. 110°). Ein- oder auch zweimalige Krystallisation³⁾ aus kochendem Ligroin, das etwas schwarzes Harz ungelöst lässt, genügt, um es analysenrein zu erhalten (2.9 g).

Die

b) Darstellung mittels Amylnitrit und Pyridin

ist viel empfehlenswerther. Man versetzt 2 g Acetaldehydrazon mit 4 ccm (käuflichem) Amylnitrit, schüttelt rasch um (wobei die Krystalle sich unter schwacher Erwärmung sogleich auflösen), giebt zur klaren Lösung sofort 4 ccm Pyridin hinzu und lässt eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Aether, extrahirt das Oxim vollständig mit halbnormaler

¹⁾ Diese Berichte 32, 673 [1899] und 35, 1773 [1902].

²⁾ *ibid.* 34, 1639 [1901].

³⁾ Sollte es durch Umkrystallisiren nicht gleich rein erhalten werden, so fälle man aus der alkoholischen Lösung mittels Natriumäthylat das goldgelbe Natriumsalz aus, wasche es mit Aether und fälle aus seiner wässrigen Lösung das Oxim mit Säure aus.

Natronlauge und fällt es unter Kühlung mit Schwefelsäure aus (1.2 g, Schmp. 113—114°). Einmal aus Lignoïn krystallisirt, ist es analysenrein (1.05 g).

Am besten ist die

c) Darstellung mittels Amylnitrit allein.

Die Lösung von 2 g Acetaldehydrazon in 20 ccm Aether und 15 ccm Amylnitrit wird nach zweistündigem Stehen erschöpfend mit halbnormalem Natron extrahirt und das Oxim in oben angegebener Weise isolirt. Directe Säurefällung 1.5 g vom Schmp. 113°; einmal aus Lignoïn umkrystallisirt analysenrein (1.25 g).

Das nach einer oder der anderen dieser drei Methoden dargestellte Phenylazoacetaldoxim — orangegelbe, glänzende Nadeln vom Schmp.¹⁾ 118.5—119.5° — erwies sich bei directem Vergleich mit dem aus Phenylazoäthylidennitronsäuremethylester²⁾, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C(CH_3) : NOOCH_3$, und mit dem aus Phenylazoäthyl³⁾ dargestellten Präparat identisch.

I. 0.1721 g Subst.: 0.3729 g CO_2 , 0.0829 g H_2O . — II. 0.2331 g Subst.: 52.9 ccm N (10°, 729 mm). — III. 0.1177 g Subst.: 26.3 ccm N (7°, 725 mm).

$C_9H_9N_3O$. Ber. C 58.89, H 5.52, N 25.76.

Gef. » 59.09, » 5.40, » 26.02, 25.80.

Einwirkung von Diazotat auf Acetaldehydphenylhydrason.

Methylformazyl, $CH_3 \cdot C(N_2 \cdot C_6H_5) : N_2 \cdot H \cdot C_6H_5$.

Aus unserer, im gleichen Heft dieser Berichte enthaltenen Mittheilung »Zur Kenntniss des Phenylazoäthyls« sind die Gründe ersichtlich, die uns zum Studium der in der Ueberschrift bezeichneten Reaction veranlasst haben.

Die in der Wärme hergestellte und dann wieder abgekühlte Lösung von 5 g Acetaldehydrazon in 50 ccm Alkohol wurde mit einer aus 6 g Anilin, 18 g concentrirter Salzsäure + 20 g Wasser und der erforderlichen Menge concentrirten Natriumnitrits bereiteten Diazoniumlösung vermischt und unter Eis-Kochsalz-Kühlung in 150 ccm doppelt-normale Natronlauge eingetrofft. Nach 10 Minuten langem Schütteln wurde die dauernd in der Kältemischung befindliche Flüssigkeit von dem inzwischen abgeschiedenen, schwarzrothen Harzklumpen abdecantirt und Letzterer bis zum Verschwinden der Diazoreaction (α -Naphtol) mit Eiswasser ausgewaschen. Dann liess man die anhaftende Feuchtig-

¹⁾ Sämmtliche Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

²⁾ Diese Berichte 35, 70 [1902].

³⁾ s. unsere im gleichen Heft (S. 53) befindliche Mittheilung: Zur Kenntniss des Phenylazoäthyls.

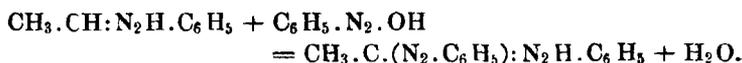
keit aus dem umgedrehten Kolben möglichst ablaufen und gab schliesslich tropfenweise gerade so viel Alkohol hinzu, dass der Klumpen in schwarze Flocken zerfiel. Letztere wurden abgesaugt, mit 50-procentigem Alkohol nachgewaschen, auf Thon getrocknet, fünfmal in einem Kölbchen mit Petroläther abgespült und dann aus kochendem verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die beim Erkalten erscheinenden Krystalle (4.6 g) waren bereits ziemlich reines Methylformazyl; durch nochmaliges rasches Umkrystallisiren aus mässig warmem Alkohol wurden sie vollends gereinigt.

Die in glänzenden, hell orange gefärbten, bläulich schimmernden Nadeln krystallisirende Substanz wurde durch den Schmelzpunkt von 123—123.5° und ihre sonstigen charakteristischen Eigenschaften als Methylformazyl¹⁾ charakterisirt.

0.0744 g Sbst.: 16 ccm N (20°, 732 mm).

C₁₄H₁₄N₄. Ber. N 23.53. Gef. N 23.63.

Die Reaction entspricht der Gleichung:



Zur

Darstellung des Acetaldehydphenylhydrazons

empfehlen wir, die Lösung von 30 g (frisch im Vacuum destillirtem)²⁾ Phenylhydrazin in 30 ccm Aether mittels Eis-Kochsalz-Kältemischung

¹⁾ Bamberger und Jens Müller, diese Berichte 27, 154 [1894] und Journ. f. prakt. Chem. [2] 64, 213 [1901]. Dort ist der (uncorrigirt mitgetheilte) Schmelzpunkt um etwa 2° zu niedrig angegeben.

E. Wedekind findet (diese Berichte 30,2998 [1897]), dass das Methylformazyl von Bamberger und Müller »undeutlich beschrieben sei« und hat die »Darstellungsweise präcisirt«. Hr. Wedekind hat sich falsch ausgedrückt: eine Darstellungsvorschrift ist in den »Berichten« von uns überhaupt nicht mitgetheilt, die Beschreibung des Methylformazyls dagegen so deutlich, dass ich nicht wüsste, wie sie deutlicher sein sollte. In jener Notiz fehlt die Darstellungsvorschrift begrifflicher Weise, weil es sich — wie jeder Leser sieht — nur um ein kurzes Resumé handelte, das nicht einmal analytische Belegzahlen enthält. Hätte sich Hr. Wedekind seiner Zeit die Dissertation von J. Müller (München 1893) vom Verfasser oder von mir erbeten, so hätte er darin alles, was er wünschte, in ausführlichster Form gefunden und sich die Mühe einer nochmaligen Anarbeitung der Darstellungsvorschrift für Methylformazyl ersparen können. Auf diese Dissertation ist in jener kurzen Mittheilung sogar an einer Stelle (bei »Formazylglyoxalsäure«) verwiesen.

²⁾ Spätere Versuche mit käuflichem Phenylhydrazin gaben übrigens dasselbe Resultat.

so weit abzukühlen, als es ohne Krystallausscheidung möglich ist, und dann unter beständigem Schütteln und fortgesetzter Kühlung innerhalb 15 Minuten 15 g dem Eisschrank entnommenen, Kahlbaum'schen Acetaldehyd eintropfen zu lassen. Beim Umschwenken oder Reiben gesteht die andauernd in der Kältemischung befindliche Lösung zu einem dicken Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen schneeweiss ist und der von Emil Fischer¹⁾ empfohlenen Vacuumdestillation nicht bedarf. Der in der Mutterlauge befindliche Antheil hinterbleibt, wenn der Aether abdestillirt und der Rückstand im luftleeren Raum getrocknet ist, als völlig ölfreie, schwach gelbliche Krystallmasse, die nur einen Grad niedriger schmilzt als die erste Ausscheidung. Ausbeute 95—98 pCt. der Theorie.

So dargestellte Präparate schmolzen stets zwischen 90° und 96°, bestanden also zur Hauptsache aus der α -Form und erhöhten ihren Schmelzpunkt auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Ligoïn nur auf 96—97°; bei vierwöchentlichem Verweilen im geschlossenen Rohr stieg derselbe auf 98—100°, um dann bei einmaligem Umlösen aus Ligoïn wieder auf 96—97° zu sinken.

Als ein sich bei 91—93° verflüssigendes Rohproduct nach Fischer²⁾ mit Alkohol und Natron behandelt wurde, schmolz es in Uebereinstimmung mit der Beobachtung dieses Forschers bei 98—101°; die Dampfdestillation erniedrigte aber den Schmelzpunkt wieder auf 90—93°. Zum Unterschied von den Erfahrungen Fischer's behielten unsere Präparate auch nach der Vacuumdestillation ihre hohen Schmelzpunkte bei.

Wir haben diese eigenthümlichen Verhältnisse kurz erörtert, um die Fischer'sche Bemerkung zu bestätigen, dass bei der Umlagerung der beiden Acetaldehydrazone uncontrollirbare Einflüsse eine Rolle spielen.

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

1) Ann. d. Chem. 236, 137 [1886]. 2) Diese Berichte 29, 796 [1896].