

Das aus Radiumbromid-Lösungen sich constant entwickelnde Gas ist nach den HHrn. Prof. Runge und Prof. Bodländer wesentlich Wasserstoff¹⁾.

Von Hrn. Prof. Bodländer geht mir folgende Mittheilung zu:

»Die Lösung von 1 g des mir übermittelten, ca. 5-procentigen Radiumpräparates gab in 16 Tagen 3,5 ccm Gas ab, wovon 78 pCt. aus Wasserstoff, 17 pCt. aus Sauerstoff bestanden, während die Lösung durch Brom gebräunt war. Es findet also unter dem Einflusse des Radiums eine Art Elektrolyse²⁾ statt, indem die negativen Elektronen die Wasserstoffionen in neutrale Moleküle verwandeln, während durch positive Elektronen Brom- oder Hydroxyl-Ionen entladen werden. Ueber die Dauer der Gasentwicklung unter verschiedenen Bedingungen sollen die Versuche fortgesetzt werden, damit die Quelle der von ca. 5 cg Bromradium abgegebenen, nicht unbedeutlichen Energie (täglich 1.8 Watt-Secunden = 0.43 Cal. = 18000 gem) aufgeklärt wird.«

73. Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel: Ueber das Verhalten des Benzaldehydphenylhydrazons gegen salpetrige Säure und Amylnitrit.

(Eingegangen am 5. Januar 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die nachfolgende Mittheilung ist die Fortsetzung einer im vergangenen Jahr erschienenen Publication von Bamberger und Grob³⁾, in welcher nachgewiesen wurde, dass bei der Behandlung von Benzaldehydrazon mit »Salpetrigsäureanhydrid« ausser Diazobenzolnitrat und anderen Substanzen die beiden aliphatischen Nitroverbindungen

$C_6H_5 \cdot C(NO_2):N.NH.C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot C(NO_2):N.NH.C_6H_4.NO_2$ entstehen.

¹⁾ Zwei Geissler'sche Röhren, welche ich früher mit Radiumgas (die eine mit Gas aus Lösung, die andere mit Gas aus Krystallen) gefüllt hatte, zeigten so deutlich wie möglich die Wasserstofflinien. Diesen Befund habe ich damals nicht mitgetheilt, weil nicht sicher war, dass das Gas absolut wasserfrei ist.

²⁾ Anm. d. Verf. Das von mir (Ann. d. Phys. u. Chem. 69, 92 [1899]) aufgefunden Verhalten von Radiumlösungen bezüglich der Strahlung gegenüber dem festen Salz dürfte hierdurch seine Erklärung finden. Die Energie des Radiums tritt in Lösung mehr in Form einer Wasserzersetzung und weniger als Becquerel-Strahlung hervor.

³⁾ Diese Berichte 34, 2017 [1901].

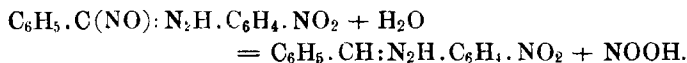
Schon damals wurde angedeutet, dass der Schlüssel zum Verständniss dieser Reactionen offenbar in einem sehr zersetzlichen, alkalilöslichen Zwischenproduct $C_{13}H_{10}N_4O_3$ zu finden sei, welches bei zeitgemässer Unterbrechung des Nitrirungsprocesses isolirt werden kann. Das nähere Studium desselben hat uns gezeigt, dass es zur Klasse der Nitrosoaldehydazone ¹⁾ gehört und zwar das Phenyl-Nitrosoformaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon,



darstellt. Diese Formel ist aus Thatsachen abgeleitet, deren Beweiskraft sich zum Theil aus der Lectüre einer unlängst publicirten Arbeit ²⁾ ergibt:

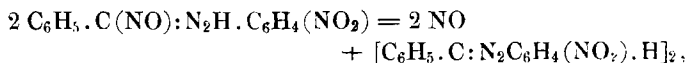
1. Bei der Reduction des »Zwischenproducts« $C_{13}H_{10}N_4O_3$ entsteht *p*-Phenylendiamin; jenes enthält also in dem dem Phenylhydrazinrest angehörigen Benzolkern eine (zum Stickstoffatom *p*-ständige) Nitrogruppe.

2. Das »Zwischenproduct« wird durch Natriumäthylat hydrolytisch gespalten in salpetrige Säure und das bekannte Benzaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon:

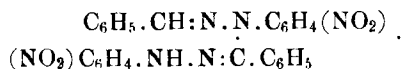


3. Es lässt sich (Umkehrung von 2) aus Benzaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon durch Nitrosirung mit salpetriger Säure oder Amylnitrit synthetisch darstellen.

4. Es zersetzt sich nach Art aller Nitrosohydrazone ¹⁾ ausserordentlich leicht unter Abgabe von Stickoxyd; dabei entsteht gleichzeitig im Sinne der Zeichen:



ein schwerlöslicher Körper, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach das Dinitroderivat von Minunni's Dehydrobenzalphenylhydrazon ²⁾ ist:



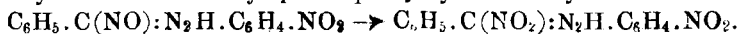
5. Das nicht saure »Zwischenproduct« wird durch Pyridin in das alkalilösliche *p*-Nitrophenylazobenzaloxim umgelagert:



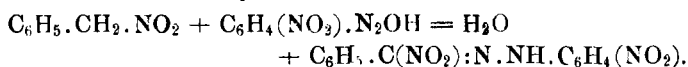
¹⁾ Vergl. diese Berichte 36, 57 [1903].

²⁾ Minunni und Rap, Gazz. chim. Italiana, T. XXVI parte I, [1896].

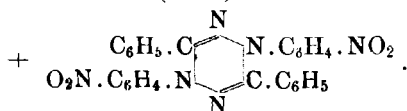
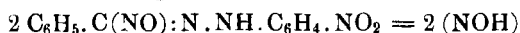
6. Es lässt sich mittels salpetriger Säure oder Amylnitrit zum Phenyl-Nitro-Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon oxydiren:



Die Gewähr für die Richtigkeit der Formel dieses Oxydationsproducts liegt in seiner Identität mit dem von Bamberger und Grob¹⁾ durch Combination von Phenylnitromethan mit *p*-Nitrodi-azobenzol erhaltenen Körper:

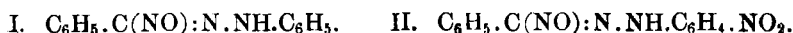


7. Bei der Reaction 6 entsteht, neben anderen Begleitsubstanzen, auch das Bamberger-Grob'sche α -Di-*p*-dinitrotetraphenyltetrazolin²⁾:



Mit der Natur des »Zwischenproducts« war nun zugleich (unter Berücksichtigung des Inhalts unserer früheren Abhandlung)³⁾ das Wesen der Reaction zwischen Benzaldehydrazon und salpetriger Säure aufgeklärt:

Zuerst findet Nitrosirung am »aliphatischen« Kohlenstoffatom des Benzaldehydrazons statt unter Bildung des Nitrosokörpers (I), welcher theilweise durch die salpetrige Säure in sein Nitroderivat (II) umgewandelt wird⁴⁾:



Beide sind im Anfangsstadium des Versuchs anwesend; II kann auch, wie unten gezeigt wird, leicht isolirt werden. Leitet man weitere Mengen »salpetriger Säure« ein, so erleiden diese beiden Verbindungen die allen Nitrosohydrazonen³⁾ eigenthümliche Oxydation zu den entsprechenden Nitrokörpern:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$,
welche von Bamberger und Grob als Endproducte der Reaction zwischen Benzaldehydrazon und salpetriger Säure schon früher⁵⁾ aufgefunden worden sind.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2022 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 34, 532 [1901].

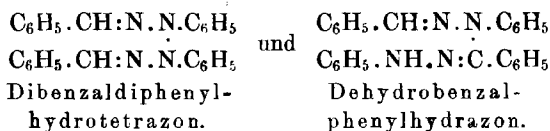
³⁾ Diese Berichte 36, 57 [1903].

⁴⁾ Natürlich kann die Reihenfolge dieser beiden Reactionen auch die umgekehrte sein.

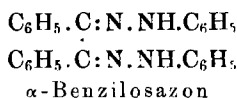
⁵⁾ Diese Berichte 34, 2017 [1901]. Zweckmässiger als mit salpetriger Säure lässt sich Benzaldehydrazon mit Amylnitrit in Phenyl-Nitroformaldehydrazon verwandeln. Vergl. unsere frühere Mittheilung, diese Berichte 36, 65 [1903].

Der Entstehungsmechanismus der übrigen Einwirkungsproducte (Benzaldehyd, Diazobenzolnitrat, *p*-Nitrodiazobenzolnitrat) ist bereits bei anderer Gelegenheit dargelegt worden¹⁾

v. Pechmann und Minunni haben aus Benzaldehydrazon, als sie dasselbe mit Amylnitrit *in der Wärme* behandelten, keine der bisher erwähnten, von Bamberger und Grob beim Arbeiten *in der Kälte* gewonnenen Substanzen erhalten, wohl aber statt dessen



Bamberger und Pemsel²⁾ wiesen nach, dass man unter bestimmten Versuchsbedingungen noch ein drittes Isomeres, nämlich



und endlich auch Phenylazobenzaloxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Benzaldehydrazon und Amylnitrit gewinnen kann. Nach unseren Untersuchungen unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass alle diese Körper als secundäre Reactionsproducte aus ein und demselben (in der Kälte entstehenden) Grundstoff, nämlich dem Phenyl-Nitrosoformaldehydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, hervorgegangen sind. Entweder lagert sich dasselbe in Phenylazobenzaloxim um, oder aber es zerfällt (beim Erwärmen) in Stickoxyd und den Molekularrest, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Dieser erfährt nun verschiedene Schicksale:

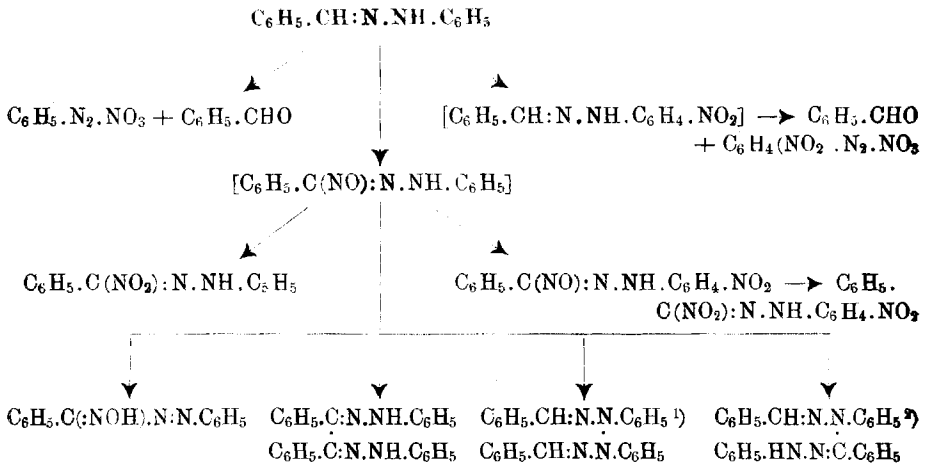
1. polymerisirt er sich zum α -Benzilosazon, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
2. lagert er sich völlig um zu $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und polymerisirt sich erst dann zum Dibenzaldiphenylhydrotetrazon, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
3. lagert er sich partiell um, und die beiden Molekularreste, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vereinigen sich miteinander zum Dehydrobenzalphenylhydrazon, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Das folgende Diagramm giebt eine Uebersicht über die scheinbar so complicirten und mannigfaltigen Vorgänge, aus welchen sich die

¹⁾ Diese Berichte 34, 2017 [1901].

²⁾ l. c.

Reaction zwischen Benzaldehydphenylhydrazon und Amylnitrit zusammensetzt:



Mit Ausnahme der beiden durch Klammern kenntlich gemachten sind alle diese Reaktionsproducte isolirt worden³⁾; einige weitere sind in das Diagramm nicht aufgenommen worden, weil sie bisher aus Materialmangel nicht genauer untersucht werden konnten.

Experimentelles.

Phenyl-Nitroso-Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(NO):N.NH.C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2$.

A. *Darstellung aus Benzaldehydphenylhydrazon und salpetriger Säure*⁴⁾.

Man leitet in die eiskühlte Suspension von 3 g Hydrazon in der siebenfachen Menge Eisessig auf die von Bamberger und Grob⁵⁾ angegebene Weise »Salpetrigsäureanhydrid« ein und filtrirt die nach einiger Zeit erscheinenden Krystalle ab, sobald sie sich am reichlichsten ausgeschieden zu haben scheinen (nach etwa 45 Minuten); diesen Zeitpunkt richtig zu treffen, erfordert einige Uebung. Bei zu langem

¹⁾ Siehe auch die schon erwähnten Arbeiten von v. Pechmann und Minunni.

²⁾ Siehe auch die Arbeit von Minunni.

³⁾ Vergl. auch die frühere Mittheilung von Bamberger und Grob (diese Berichte 34, 2017 [1901]) sowie Bamberger und Pemsel (diese Berichte 36, 61—66 und 83, 84 [1903]).

⁴⁾ Gemeinsam mit Jac. Grob bearbeitet, vergl. dessen Dissertation Zürich 1899.

⁵⁾ Diese Berichte 34, 2019 [1901].

Durchleiten verschwindet der Niederschlag wieder unter Bildung des von Bamberger und Grob beschriebenen Nitrokörpers¹⁾. Aus dem Filtrat der mittels der Strahlpumpe gesammelten Krystalle scheiden sich in Folge der Saugwirkung weitere Mengen aus, welche mit den ersten Partien vereinigt werden. Die Mutterlauge enthält die früher²⁾ beschriebenen Substanzen, braucht also nicht mehr besprochen zu werden.

Das abgesaugte, mit Eisessig nachgewaschene, erst auf Thon und dann im Vacuum getrocknete Nitrosohydrazon (0.4 g) ist analysenrein.

0.1946 g Sbst.: 0.4138 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.1468 g Sbst.: 0.3098 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.0845 g Sbst.: 15.4 ccm N (14.5°, 723 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₃. Ber. C 57.78, H 3.70, N 20.74.

Gef. » 57.99, 57.55, » 3.73, 3.96, » 20.32.

Viel empfehlenswerther ist die

B. Darstellung aus Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon und salpetriger Säure³⁾.

Man suspendirt 10 g ganz reines⁴⁾ Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon, nachdem es fein gepulvert und durch ein engmaschiges Drahtnetz gesiebt ist, in der sechsfachen Menge Eisessig und leitet bei 10—12° einen ziemlich raschen Strom mit Calciumnitrat getrocknetes »Salpetrigsäureanhydrid« (3—5 Blasen pro Secunde) unter fortwährendem, lebhaftem Schütteln hindurch. Bereits nach einigen Minuten ballen sich die orange gefärbten Hydrazonkryställchen zu kammartigen Aggregaten zusammen, allmählich werden sie heller, und nach etwa einer viertel Stunde geht die Farbe plötzlich in grünstichiges Gelb über — eine Erscheinung, welche den Endpunkt der gewünschten Reaction anzeigt; man überzeuge sich am Schmelzpunkt einer abgesaugten und mit Eisessig und Aether gewaschenen Substanzprobe vom Gelingen der Operation; nach einiger Uebung genügt übrigens der Farbumschlag zur sicheren Beurtheilung der Reactionsgrenze.

Sobald die Nitrosirung beendet ist, sauge man den aus ganz feinen, gelben Nadelchen bestehenden Niederschlag ab und wasche ihn erst mit etwas Eisessig und dann mehrmals mit Aether aus; er ist dann analysenrein (6—6.7 g). In der Mutterlauge und den Waschflüssigkeiten befindet sich, neben Benzaldehyd, Diazoniumsalzen u. a., auch das mit Aetzlauge abtrennbare Phenyl-Nitro-Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon, C₆H₅.C(NO₂):N.NH.C₆H₄.NO₂ (s. unten). Analyse des Nitrosohydrazons:

¹⁾ Diese Berichte 34, 2020 unten. ²⁾ *ibid.*, S. 2019.

³⁾ Gemeinsam mit Hrn. Loetscher bearbeitet.

⁴⁾ Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Zusatz von Thierkohle gereinigt.

0.1298 g Sbst.: 0.2734 g CO₂, 0.0436 g H₂O. — 0.099 g Sbst.: 0.2092 g CO₂, 0.0365 g H₂O.

C₁₃H₁₀N₄O₃. Ber. C 57.78, H 3.70.
Gef. » 57.42, 57.63, » 3.73, 4.08.

Am rathsamsten ist die

C. Darstellung aus Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon und Amylnitrit.

Man lässt zur Suspension von 4 g ganz reinem und möglichst fein vertheiltem Hydrazon in 20 ccm Eisessig bei 10—15° unter beständigem Umrühren innerhalb 5 Minuten 4 ccm Amylnitrit (Kahlbaum'sches) aus einer Capillarpipette hinzutropfen. Alsdann spült man die Gefässwandungen sofort mit weiteren 10 ccm Eisessig nach, verreibt die Krystalle noch 5—10 Minuten lang mit dem Glasstab, bis keine orangegelben Partikeln mehr zum Vorschein kommen, saugt den feinnadligen, hellgelben Krystallbrei ab und wäscht ein Mal mit Eisessig, zum Schluss wiederholt mit Aether nach. Das auf Thon getrocknete Präparat ist analysenrein. Ausbeute reichlich 4 g (ber. 4.5 g). Aus der Mutterlauge und dem Waschäther scheidet sich nach mehrstündigem Stehen etwas Phenyl-Nitro-Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon (directer Schmp. 138—139°) ab.

Phenyl-Nitroso-Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon bildet hell goldgelbe, feine, glänzende Nadelchen, welche sich schwer in Aether, noch schwerer in Petroläther oder Ligroïn, leicht in Benzol, Aceton und besonders Chloroform, ziemlich leicht in kaltem, leicht in heissem Alkohol und kaum in Wasser lösen. Taucht man sie in ein auf 85° vorgeheiztes Bad, so erweichen sie bei weiterem Erwärmen gegen 85—86° und zersetzen sich unter Gasentwicklung allmählich mehr und mehr, bis sie schliesslich bei 94—95°¹⁾ in eine blasig aufgetriebene, rothe Masse verwandelt sind. Da sie sich in Lösung selbst in der Kälte sehr rasch verändern, so verfähre man beim Umkrystallisiren (welch' letzteres übrigens unnöthig ist) so, dass man die möglichst rasch ohne Erwärmen hergestellte, gesättigte Chloroformlösung sofort mit Petroläther versetzt und die nach wenigen Minuten auskrystallisirten Nadelchen ohne Zögern absaugt und mit Aether nachwäscht. Man erhält so nur etwa ein Fünftel der ursprünglichen Substanzmenge wieder; in der Mutterlauge finden sich bereits verschiedenartige Zersetzungsproducte: das unten beschriebene Hydrazon vom Schmp. 238°, das mehrfach erwähnte, alkalilösliche Phenyl-Nitro-Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon u. a.

¹⁾ Sämmtliche Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

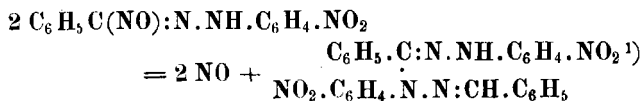
Das trockne Präparat ist zwar viele Wochen lang, aber nicht unbegrenzt haltbar; eine Analysenprobe hatte sich im Verlauf eines Jahres stark zersetzt.

Zum Unterschied von allen übrigen, bisher dargestellten Nitroso-Aldehydrazonen löst sich das in Rede stehende in concentrirter Schwefelsäure nicht blau, sondern hell orange gelb; dunkelgrasgrüne Lösungsfarbe ist ein Zeichen mangelnder Reinheit.

Es zeigt Liebermann's Reaction in typischer Weise und wird von alkoholischem Kali mit violetter (permanganatartiger) Farbe aufgenommen; Zusatz von viel Wasser bewirkt Umschlag in Gelb (Hydrolyse).

Erhitzt man die in etwas salzsäurehaltigem Alkohol suspendirte Substanz nach Zugabe von Zinkstaub, so zeigt die abfiltrirte und vom Alkohol befreite, fast farblose Lösung alle charakteristischen Reactionen des *p*-Phenylendiamins.

Zersetzung des Phenyl- γ -Nitroso-Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons durch kochenden Alkohol.



Der Erlenmeyer-Kolben, in welchem diese Zersetzung vorgenommen wurde, war mit einem Rückflusskühler versehen, an den sich ein mit Kalilauge beschicktes Azotometer anschloss. Nachdem das ganze System durch Kohlensäure von Luft befreit war, wurde das Gemisch von 0.5 g Nitrosohydrazon und 20 ccm Alkohol auf kochendem Wasserbade bis zur Constanz des entwickelten Gasvolumens erhitzt. Während der Dauer der Operation strömte Kohlensäure durch den Apparat. Im Ganzen wurden 42 ccm eines farblosen Gases (18°, 713 mm von 0°) aufgefangen. Als dasselbe in einer Hempel'schen Pipette mit saurer Ferrosulfatlösung durchgeschüttelt wurde, blieben nur 1.8 ccm unabsorbirt zurück, wahrscheinlich reiner Stickstoff. Der Rest — Stickoxyd — entspricht unter Normalbedingungen einem Volumen von 35.32 ccm, d. h. einem Gewicht von 0.0474 g, während sich nach der in der Ueberschrift mitgetheilten Gleichung 0.0555 g berechnen. Es sind also 85.4 pCt. der berechneten Menge Stickoxyd entwickelt worden.

¹⁾ Diese Formel eines Dinitrodehydrobenzalphenylhydrazons wird mit allem Vorbehalt gegeben, da sie unbewiesen ist; wir halten sie nur für wahrscheinlich und zwar auf Grund der Minunni'schen Arbeiten über Dehydroaldehydrazone.

Zur Untersuchung der festen Producte wurden 2.7 g Nitrosohydrazon mit 60 ccm Alkohol unter Rückfluss erhitzt. Das Hauptproduct der Reaction scheidet sich schon während des Kochens als gelbes, schweres Krystallpulver ab. Es wurde heiss filtrirt und mit warmem Alkohol nachgewaschen (1.7 g direct rein); aus dem Filtrat lässt sich noch etwa 0.1 g desselben Körpers isoliren; die Abtrennung der übrigen (bisher nicht untersuchten) Reactionsproducte macht keine Schwierigkeiten, da sie in siedendem Alkohol viel löslicher sind.

Zum Zweck der Analyse wurde das gelbe Krystallpulver in wenig Pyridin gelöst und durch Alkohol wieder abgeschieden.

0.1673 g Sbst.: 0.3974 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 0.3064 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.0801 g Sbst.: 13.6 ccm N (25°, 723.5 mm).

(C₁₃H₁₀N₃O₂)₂. Ber. C 65.00, H 4.20, N 17.5.

Gef. » 64.80, 64.84, » 4.32, 4.38, » 17.95.

Goldgelbe Wärzchen (aus Pyridin) vom uncorrigirten Schmp. 238°, in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol und besonders Alkohol selbst bei Siedetemperatur schwer, leicht dagegen in Pyridin und mässig leicht in kochendem Xylol löslich.

Die Acetonlösung färbt sich auf Zusatz von Lauge tief violetroth; beim Verdünnen mit Wasser (Hydrolyse des Salzes) fällt die Verbindung so fein vertheilt aus, dass die Flüssigkeit gelbgrün zu fluoresciren scheint.

Phenyl-Nitroso-Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon und Amylnitrit¹⁾,

Hauptreaction: C₆H₅.C(NO):N₂H.C₆H₄.NO₂

→ C₆H₅.C(NO₂):N₂H.C₆H₄.NO₂.

10 g fein gepulvertes Nitrosohydrazon werden in 300 ccm abs. Alkohol suspendirt und nach Zusatz von 350 ccm Amylnitrit durch ganz schwaches Erwärmen allmählich in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheidet die orangegefärbte Flüssigkeit prächtig rothe Nadeln von

Phenyl-Nitroformaldehyd p-Nitrophenylhydrazon,

C₆H₅.C(NO₂):N₂H.C₆H₄.NO₂

aus, welche sich binnen Kurzem noch erheblich vermehren und in zwei Fractionen (3.85 g Schmp. 135°; 2.1 g Schmp. 136.5°) abfiltrirt werden; die viel hellere Mutterlauge scheidet, mehrere Stunden lang einem kräftigen Luftstrom ausgesetzt, zwei weitere Parthien des nämlichen Körpers (1.7 g und 0.5 g, Schmp. 137—138°) ab. Die abfiltrirte Lösung wurde der Dampfdestillation unterworfen; aus dem Amylnitrit, Amylalkohol etc. enthaltenden Condensat liess sich nur

¹⁾ Gemeinsam mit Herm. Loetscher bearbeitet.

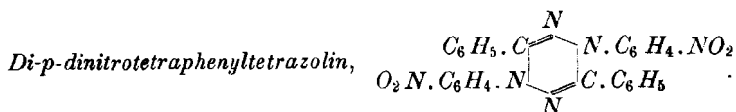
Benzoëssäure und aus dem überaus harzigen Rückstand mittels Aetzlauge nur weitere 0.5 g des Phenyl-Nitro-Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons isoliren.

Jene vier Krystallfractionen im Gewicht von 8.15 g — ganz überwiegend aus dem in der Ueberschrift bezeichneten Nitrokörper bestehend — werden in möglichst wenig Aceton gelöst, von einem röthlich-gelben, bei 230° schmelzenden Pulver B abfiltrirt und in 50 ccm doppelt normales Natron + 500 ccm Wasser unter Umrühren eingegossen; dabei fällt wenig eines hellrothbraunen Niederschlages C aus, während die Hauptmenge in Lösung bleibt und erst auf Zusatz von Salzsäure in gelben Flocken (7.2 g) niederfällt. Dieselben sind fast reines Phenyl-Nitro-Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon; einmal aus kochendem Alkohol krystallisirt, constant schmelzend und zur Analyse verwendbar:

0.1748 g Sbst.: 32.05 ccm N (25°, 724 mm).

$C_{13}H_{10}O_4N_4$. Ber. N 19.58. Gef. N 19.43.

Das Hydrazon, von welchem im Ganzen fast 8 g erhalten wurden, erweist sich in jeder Beziehung mit dem von Bamberger und Grob¹⁾ dargestellten identisch.



Der soeben erwähnte »Niederschlag C« hinterlässt, mit wenig Aceton verrieben, einen darin schwer löslichen, gegen 300° schmelzenden Rest (0.05 g) = R. Die dunkelbraune Acetonlösung liefert beim Eindunsten einen harzigen Rückstand, welcher sich durch folgendes Waschen mit etwas Aceton und mit etwas Eisessig in ein hell rothbraunes Krystallpulver verwandelt. Man kocht dasselbe mit einer unzureichenden Menge Xylol aus, vereinigt das Zurückbleibende mit dem aus dem Xylolfiltrat durch Abkühlung gewonnenen Krystallen und ebenso mit R und löst nun so oft aus viel siedendem Xylol um, bis der Schmelzpunkt der auf diese Weise erhaltenen, rothen, stark schimmernden Nadeln (0.2 g) die constant bleibende Höhe von 305° (uncorr.) erreicht hat. Die Identität der Krystalle mit dem α -Di-*p*-dinitrotetraphenyltetrazolin wurde durch directen Vergleich mit einem Sammlungspräparat²⁾ ausser Frage gestellt.

0.0445 g Sbst.: 7.4 ccm N (23°, 718 mm).

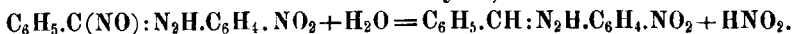
$C_{26}H_{18}N_6O_4$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.64.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2020 u. 2022 [1901].

²⁾ Bamberger und Grob, diese Berichte 34, 532 [1901].

Das oben als B bezeichnete, in Aceton wenig lösliche Pulver kann durch Lösen in möglichst wenig Pyridin und Ausfällen mit Alkohol leicht gereinigt werden; es bildet goldgelbe, bei 238° schmelzende Nadeln und ist identisch mit dem oben besprochenen Dinitrodehydrobenzalphenylhydrazon.

Phenyl-Nitroso-Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon und Natriumäthylat,



6 g feingepulvertes und gesiebtes Nitrosohydrazon wurden bei — 12 bis — 15° innerhalb 10 Minuten in eine aus 3.1 g Natrium und 135 ccm absolutem Alkohol hergestellte Äthylatlösung eingetragen, in welcher sie sich grösstentheils mit permanganatartiger Farbe auflösten. Giesst man die inzwischen ganz klar gewordene Flüssigkeit, nachdem sie zwei Stunden bei etwa — 12° unter wiederholtem Schütteln sich selbst überlassen ist, in 400 ccm Eiswasser, so fällt ein starker, braungelber, flockiger Niederschlag aus, welcher erst mit alkalisirtem, dann mit reinem Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet wird (5.08 g).

In dem viel Natriumnitrit enthaltenden Filtrat erzeugt Salzsäure eine fleischfarbige Fällung (0.26 g); dieselbe zersetzt sich, nachdem sie nochmals in Lange aufgenommen und wieder mit Säure abgeschieden ist, unschärf bei etwa 135° und scheint das weiter unten beschriebene, dem Nitrosohydrazon isomere *p*-Nitrophenylazobenzaloxim zu sein.

Jene in Alkalien unlöslichen 5.08 g werden in möglichst wenig Aceton aufgenommen, von geringen Mengen eines gelbbraunen Pulvers (dem Schmp. 236° und den Löslichkeitsverhältnissen nach wahrscheinlich das mehrfach erwähnte Dinitrodehydrobenzalphenylhydrazon) abfiltrirt, mit Wasser gefällt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt; die beim Erkalten erscheinenden, orangerothern, constant bei 191—192° (uncorr.) schmelzenden Nadelchen erweisen sich bei directem Vergleich identisch mit dem *p*-Nitrophenylhydrazon des Benzaldehyds¹⁾.

0.1248 g Sbst.: 20.7 N (22.5°, 713 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 17.43. Gef. N 17.51.

Phenyl-Nitroso-Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon und Pyridin,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NO})\text{:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NOH})\text{:N}\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2.$

1.1 g des nitrosirten Hydrazons wurden bei 25—30° mit 5 ccm Pyridin¹⁾ übergossen und, nachdem sie sich darin innerhalb weniger

¹⁾ Hyde, diese Berichte 32, 1813 [1899]. In Folge eines Druckfehlers ist dort der Schmelzpunkt zu 90° (statt 190°) angegeben.

Minuten mit dunkelrother Farbe gelöst hatten, bei der angegebenen Temperatur noch etwa eine Stunde stehen gelassen. Alsdann wurde das Umlagerungsproduct mittels Natronlauge vom Uebrigen getrennt und durch Einleiten von Kohlensäure zur Abscheidung gebracht, nachdem die Hauptmenge des Alkalis mit Schwefelsäure abgestumpft war. Man erhielt 0.9 g eines Rohproducts vom Schmp. 128—138°, welches, um analysirt werden zu können, nur einmaliger Krystallisation aus kochendem Benzol bedurfte.

Letzteres Mittel scheidet das Paranitrophenylazobenzaloxim beim Erkalten in ziegelrothen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln ab, die bei 142.5° (Bad 130°) unter Aufschäumen schmelzen; der Verflüssigungspunkt wird sehr stark von der Art des Erhitzens beeinflusst. Das Oxim löst sich beim Kochen sehr leicht, in der Kälte schwer in Benzol; in Alkohol und in Chloroform ist es bei Siedetemperatur sehr leicht, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit brandrother Farbe auf.

Aus der dunkelorangerothern Lösung in Aetzlaugen fällt es beim Ansäuern in gelblich weissen, sehr voluminösen Flocken aus.

Das aus Benzol krystallisirte Präparat enthält auf 3 Moleküle Oxim ein Molekül (beim Erhitzen auf 100° entweichendes) Benzol.

0.2128 g Sbst.: 0.4724 g CO₂, 0.0727 g H₂O. — 0.0825 g Sbst.: 14.7 ccm N (19°, 709 mm). — 0.1194 g Sbst.: 20.8 ccm N (19°, 728 mm).

3(C₁₃H₁₀N₄O₃) + C₆H₆. Ber. C 60.81, H 4.05, N 18.92.

Gef. » 60.52, » 3.83, » 19.04, 19.18.

0.2595 g Sbst. nahmen, im Dampfschrank erhitzt, um 0.0225 g ab.

C₆H₆. Ber. 8.78. Gef. 8.67.

Die bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Krystalle zeigten die der Formel C₁₃H₁₀N₄O₃ entsprechende Zusammensetzung:

0.1532 g Sbst.: 0.3250 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1174 g Sbst.: 22 ccm N (18°, 726 mm). — 0.0584 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 704 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₃. Ber. C 57.78, H 3.70, N 20.74.

Gef. » 57.85, » 3.87, » 20.63, 20.91.

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