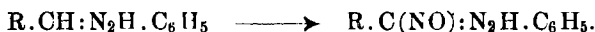


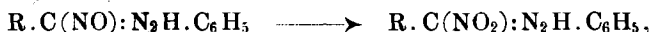
74. Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel: Ueber die Einwirkung von Amylnitrit auf Anisaldehyd-Methylphenylhydrazon.

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

In einer unlängst<sup>1)</sup> veröffentlichten Abhandlung über Nitrosirung, Oximirung und Nitrirung von Aldehydrazonen wurde der Nachweis geführt, dass die Phenylhydrazone aliphatischer und aromatischer Aldehyde unter der Einwirkung der salpetrigen Säure oder ihrer Ester an dem die Hydrazongruppe tragenden Kohlenstoffatom nitrosirt werden:



Anhaltspunkte zur Beurtheilung des vom substituierenden Nitroso-radical eingenommenen Orts fanden sich in verschiedenen Thatsachen, vor allem in der Beobachtung, dass die nitrosirten Aldehydrazone zu Nitroaldehydrazonen oxydirbar sind:

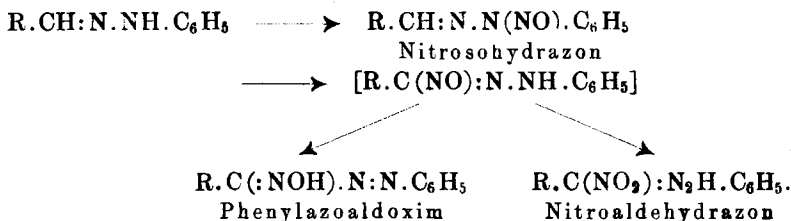


deren Nitrogruppe zweifellos mit dem aliphatischen Kohlenstoffatom des Complexes ( $C:N_2H.C_6H_5$ ) verbunden ist, denn die nämlichen Substanzen können synthetisch aus Nitroparaffinen und Diazoniumsalzen,



dargestellt werden.

Obwohl mithin die Begründung der Nitrosoaldehydrazonformeln unseres Erachtens kaum eine Lücke aufweist, glaubten wir, unsere bisherigen Versuche doch noch durch einen weiteren vervollständigen zu sollen. Ein hartnäckiger Skeptiker könnte nämlich trotz Allem den Einwand erheben, dass die nitrosirten Aldehydrazone Nitrosamine seien, und dass bei den früher<sup>1)</sup> erörterten Uebergängen in Arylazoaloxime und in Nitroaldehydrazone in jedem einzelnen Fall zunächst eine Umlagerung (Wanderung des Nitrosoradicals vom Stickstoff- zum Kohlenstoff-Atom) stattfindet:



Dieser gewiss etwas gezwungenen und kaum ernsthaft zu begründenden Annahme wünschten wir dadurch zu begegnen, dass wir

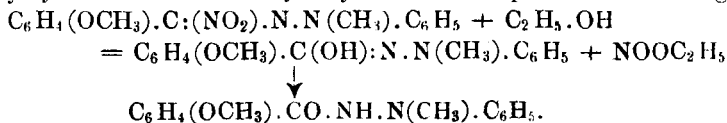
<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 57 [1903].

die Nitrosirbarkeit von Methylphenylhydrazonen  $R.CH:N.N(CH_3).C_6H_5$  experimentell feststellten. Die Substitution des aliphatischen Methinwasserstoffatoms durch die Nitrosogruppe (mittels Amylnitrit) ist uns nun allerdings bei dem als Untersuchungsobject gewählten Anisaldehyd-Methylphenylhydrazon  $C_6H_4(OCH_3).CH:N.N(CH_3).C_6H_5$  nicht geglückt, wohl aber die Substitution jenes Wasserstoffatoms durch die Nitrogruppe. Das ist ein für unseren Zweck völlig ausreichender und mit dem ursprünglich angestrebten im Grunde gleichbedeutender Erfolg, denn der durch Amylnitrit erzeugte Nitrokörper  $C_6H_4(OCH_3).C(NO_2):N.N(CH_3).C_6H_5$  ist ohne Zweifel aus einem zunächst entstandenen, offenbar sehr unbeständigen Nitrosohydrazon  $C_6H_4(OCH_3).C(NO):N.N(CH_3).C_6H_5$  durch weitere, oxydirende Wirkung des Nitrosierungsmittels hervorgegangen. Erhält man doch auch aus manchen<sup>1)</sup> Aldehydhydrazonen vom Typus  $R.CH:N_2H.C_6H_5$  bei der Behandlung mit salpetriger Säure oder Nitritestern statt der oft überaus rasch veränderlichen und kaum isolirbaren Nitrosoderivate deren Oxydationsproducte, die Nitroaldehydazone  $R.C(NO_2):N.NH.C_6H_5$ .

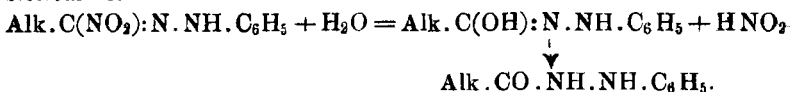
Dass die Nitrogruppe in unserem Reactionsproduct mit dem »aliphatischen« Kohlenstoffatom verbunden ist, zeigt sich an der Leichtigkeit, mit welcher dieselbe in Form von salpetriger Säure bezw. Nitritestern abgelöst werden kann, und folgt vor allem aus dem Verhalten des nitrirten Anisaldehydmethylphenylhydrazons gegen kochenden Alkohol. Derselbe verwandelt es unter Entwicklung von Aethylnitrit in eine sehr beständige Verbindung von der Formel  $C_{15}H_{16}N_2O_2$ , welche nichts anderes sein kann als

$\beta$ -Anisoyl- $\alpha$ -Methylphenylhydrazin,  $C_6H_5.N(CH_3).NH.(CO.C_6H_4.OCH_3)$ , denn dieselbe Substanz lässt sich synthetisch durch Methylierung von  $\beta$ -Anisoylphenylhydrazin,  $C_6H_5.NH.NH(CO.C_6H_4.OCH_3)$ , darstellen.

Die Wirkung des Alkohols auf das nitrirte Anisaldehydmethylphenylhydrazon ist also eine hydrolytische und entspricht der Gleichung:



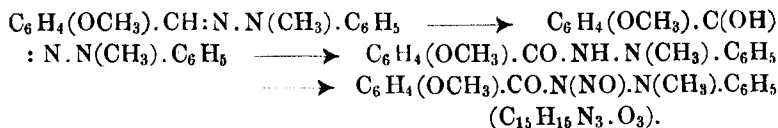
Das Seitenstück zu dieser Denitrirung bildet die von dem Einen von uns vor mehreren Jahren<sup>2)</sup> aufgefundene Hydrolyse der V. Meyer'schen Nitroaldehydazone, welche sich unter der Einwirkung von Alkalien vollzieht und durch eine der obigen analoge Gleichung darstellbar ist:



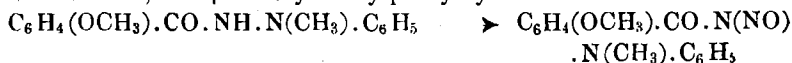
<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 65 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2626 [1898].

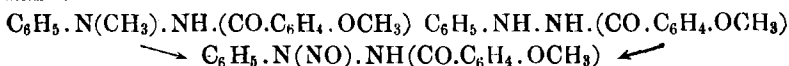
Die Thatsache, dass aus Anisaldehydmethylphenylhydrazon,  $C_{15}H_{16}N_2O$ , durch Amylnitrit eine Substanz  $C_{15}H_{15}N_3O_3$  erzeugt wird, welche hydrolytisch in salpetrige Säure und  $\beta$ -Anisoyl- $\alpha$ -Methylphenylhydrazin zerlegbar ist, scheint uns eine ausreichende Garantie für die Formel  $C_6H_4(OCH_3).C(NO_2):N.N(CH_3).C_6H_5$  jenes Nitrirungsproduct darzubieten. Immerhin ist eine andere Auffassungsweise nicht ganz ausgeschlossen, dass nämlich das Amylnitrit gleichzeitig hydroxylirend und nitrosirend auf das Anisaldehydmethylphenylhydrazon wirke:



Um diese Deutung der Amylnitritwirkung auszuschliessen, haben wir versucht, das  $\beta$ -Anisoylmethylphenylhydrazon zu nitrosiren:



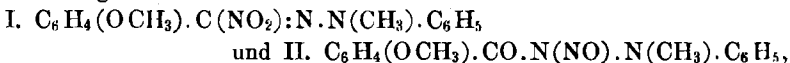
und die Nichtidentität des so entstehenden Nitrosamins mit obigem Körper  $C_{15}H_{15}N_3O_3$  festzustellen. Allein die Nitrosirung liess sich nicht anders als unter gleichzeitiger Entmethylierung bewerkstelligen; wir erhielten aus dem Methylphenylhydrazid der Anissäure dasselbe Nitrosamin, das auch aus dem Phenylhydrazid dargestellt werden kann:



Dass die Nitrosogruppe am  $\alpha$ -Stickstoffatom des Phenylhydrazinrests haftet, folgt

1. aus der Thatsache, dass sie unter Verdrängung des  $\alpha$ -ständigen Methyls eintritt;
2. aus der Analogie unserer Nitrosirung mit der Voswinckelschen<sup>1)</sup> Nitrosirung des Benzoylphenylhydrazins; Letztere hat das  $\alpha$ -Nitrosamin  $C_6H_5.N(NO).NH(CO.C_6H_5)$  ergeben.

Da sich auf dem eben besprochenen Wege eine endgültige Entscheidung zwischen den Formeln

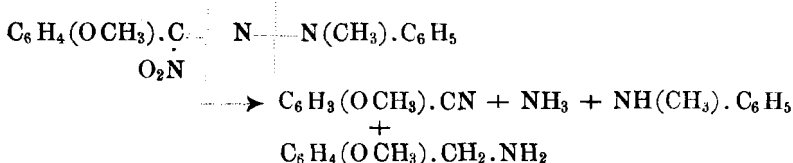


für den aus Anisaldehydmethylphenylhydrazon und Amylnitrit entstehenden Körper  $C_{15}H_{15}N_3O_3$  nicht herbeiführen liess, unterwarfen wir ihn in kalter essigsaurer Lösung der Behandlung mit Zinkstaub. Er zerfällt unter diesen Umständen in ein Gemisch von:

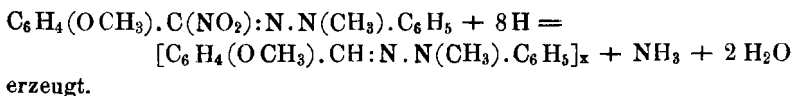
Monomethylanilin, Ammoniak, Anisnitril und Methoxybenzylamin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2352 [1901] und 35, 1943 [1902].

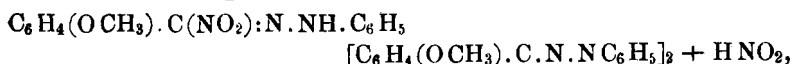
Wir sind der Ansicht, dass das von vornherein sehr unwahrscheinliche Symbol II auf Grund dieses Reductionsergebnisses definitiv aus der Betrachtung ausscheiden kann. Die Wirkung des Zinks vollzieht sich im Sinne der Zeichen:



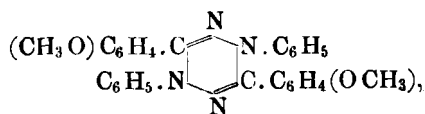
Ausser dem Anisnitril, dem Methoxybenzylamin, dem Ammoniak und Methylanilin entsteht bei der Reduction des Körpers  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$  noch eine amorphe, indifferente, in ihrer procentualen Zusammensetzung mit dem Anisaldehydmethylphenylhydrazon übereinstimmende Substanz. Da dieselbe beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (und etwas Alkohol) intensiv anisartig riechende Dämpfe entwickelt unter gleichzeitiger Bildung einer Fehling's Lösung in der Wärme reducirenden Base (offenbar asymm. Methylphenylhydrazin), so dürfte in ihr ein Polymeres des Anisaldehydmethylphenylhydrazons vorliegen, nach der Gleichung



Schliesslich sei noch eines Versuches zur Synthese des Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazons gedacht, welcher in anderer als der erwarteten Richtung verlief. Wir behandelten Anisylnitroformaldehydphenylhydrazon mit Natriummethylat und Jodmethyl, um es zu methyliren und den Methyläther mit dem oben besprochenen Nitrosirungsproduct  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$  identificiren zu können. Es zeigte sich aber, dass das Methylat ohne Mitbetheiligung des Jodmethyls im Sinne der Gleichung



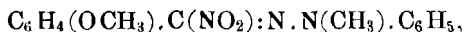
— d. h. ganz analog wie auf Phenylnitroformaldehydrazon<sup>1)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{NO}_2):\text{N}.\text{NHC}_6\text{H}_5$  — eingewirkt hatte. Das Reactionsproduct stellt daher — dies ergibt sich aus einer früheren Arbeit von Bamberger und Grob<sup>1)</sup> — Dianisyldiphenyltetrazolin



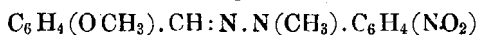
<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 523 [1901].

dar; es entspricht in seinen Eigenschaften vollkommen dem schon bekannten Tetraphenyltetrazolin<sup>1)</sup>. Wir haben uns selbstverständlich davon überzeugt, dass derselbe Körper aus Anisylnitroformaldehydhydrazon und Natriummethylat auch ohne Zusatz von Jodmethyl erhalten wird.

Bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Anisaldehyd-Methylphenylhydrazon entsteht, neben dem im Vorhergehenden ausführlich besprochenen Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon,



ein Isomeres, welches sich vor Ersterem durch die ungleich stärkere Haffestigkeit der Nitrogruppe auszeichnet. Dieselbe befindet sich in diesem Fall zweifellos in einem der beiden Benzolkerne. Dieser beständigere Nitrokörper ist im Folgenden als



formulirt, ohne dass damit eine bestimmte Ansicht über den Ort des Nitroradicals ausgesprochen sein soll.

#### Experimentelles.

Nachdem sich einige andere Methylphenylhydrazone für unsere Zwecke als minder geeignet erwiesen hatten, unterwarfen wir dasjenige des Anisaldehyds der Nitrosirung. Dasselbe scheidet sich beim Vermischen alkoholischer, äquimolekularer Lösungen von Anisaldehyd und asymmetrischem Methylphenylhydrazin nach einigen Augenblicken in weissen, bei 113.5—114° (Bad 108°) schmelzenden<sup>2)</sup> Nadelchen ab.

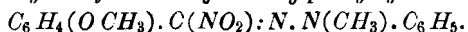
0.1065 g Sbst.: 0.2923 g CO<sub>2</sub>, 0.0654 g H<sub>2</sub>O. — 0.0824 g Sbst.: 8.9 ccm N (17°, 720 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 75.00, H 6.67, N 11.67.

Gef. » 74.84, » 6.82, » 11.83.

Löslichkeit: Aether: ziemlich leicht — Alkohol: kalt schwer, heiss ziemlich leicht — Benzol: kalt sehr leicht, heiss spielend — Eisessig: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht.

#### *Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon,*



20 g möglichst fein pulverisirtes Anisaldehydmethylphenylhydrazon werden in Portionen von 4 g mit je 40 ccm Amylnitrit zwölf Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das alsdann noch Ungelöste wird abfiltrirt und nochmals in Antheilen von 3—4 g mit der zehnfachen Menge Amylnitrit 8—12 Stunden in gleicher Weise behandelt;

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 526 [1901].

<sup>2)</sup> Alle Schmelzpunktangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

diese Operation wird so oft wiederholt, bis alles Hydrazon umgesetzt ist. Sämmtliche Filtrate überlässt man im Ventilationsschacht oder sonst einem zugigen Ort rascher freiwilliger Verdunstung, wobei der in der Ueberschrift bezeichnete Nitrokörper zum grossen Theil auskrystallisirt; er wird von etwas zähem Oel an der Pumpe abgesaugt, mit wenig Aether nachgewaschen und auf Thon getrocknet. (Filtrat = F.) So erhält man insgesamt etwa 17.5 g bronzeglänzender, hell bräunlich gelber Blätter vom Schmp. 98°. Bisweilen setzten die den allerletzten Schüttelversuchen entstammenden Lösungen gelbe, bei circa 144° schmelzende Nadeln des »aromatisch« nitrirten Hydrazons ab (s. später), weswegen es rathsam ist, die verschiedenen Amylnitritfiltrate einzeln verdunsten zu lassen.

Die bei 98° schmelzenden Krystalle werden in Portionen von 0.5 g mit je 11 ccm Alkohol bis zu eben beginnendem Sieden erhitzt und rasch filtrirt; die Filterrückstände (etwa 2 g) bilden ein braungelbes, meist zwischen 130—140° schmelzendes, zur Hauptsache aus dem »aromatisch« nitrirten Isomeren bestehendes Krystallpulver. Die vereinigten, rasch abzukühlenden Alkoholfiltrate scheiden sehr bald orangegelbe, bronzeglänzende Blätter vom Schmp. 98—99° (11 g) ab, deren Mutterlauge auf Zusatz von Wasser eine in gleichartiger Weise wie jene 17.5 g zu reinigende Fällung giebt. Zum Zweck der Analyse werden die gelben Blätter wiederholt mit siedendem Aether ausgezogen und die Lösung durch ein Filter von 0.6 g schmutzig gelber, bei etwa 140° schmelzender Krystalle (des Isomeren) abdecantirt. Dampft man nun auf dem Wasserbade bis zu beginnender Krystallisation ein und kühlt mit Eis ab, so scheidet sich das Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon in einer Menge von 8.5 g in fast reinem Zustand aus; die ätherische Mutterlauge liefert, nach Zusatz von Petroläther etwas eingeengt, weitere 1.7 g, durch Aetherkrystallisation leicht zu reinigendes Hydrazon. Sämmtliche Mutterlaugeproducte (ausser dem aus F gewonnenen) werden je nach Aussehen und Schmelzpunkt entweder aus Alkohol und Aether oder nur aus Aether in oben angegebener Weise umkrystallisirt. Man erhält nach diesem Verfahren im Ganzen aus 20 g Ausgangsmaterial 12 g fast reines Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon.

Das Filtrat F scheidet nach mehrwöchentlichem Stehen abermals braungelbe, in einem zähen dunkeln Oel O eingebettete Krystalle ab, welche abgesaugt, mit Aether gewaschen und auf Thon getrocknet, 1 g wiegen; sie enthalten, wie der Schmp. von 147° zeigt, zur Hauptsache das »aromatisch« nitrirte Hydrazon. Oel O erstarrt bei weiterem mehrwöchentlichem Verweilen an einem kühlen Ort theilweise zu Krystallen (0.2 g), welche abgesaugt bei 180° schmelzen; durch Krystallisation aus kochendem Alkohol verwandeln sie sich in ein

schwach gelbes Krystallpulver vom Schmp. 181—182°. Eingehendere Untersuchung musste aus Materialmangel unterbleiben.

Das nach obiger Vorschrift dargestellte Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon schmilzt bei 100° (Bad 94°) und bewahrt diesen Schmelzpunkt auch bei weiterer Krystallisation aus Alkohol oder Aether. Trotzdem enthält es eine ganz geringe, analytisch nicht nachweisbare Verunreinigung, welche seinen Schmelzpunkt um etwa 4° erniedrigt. Dieselbe liess sich nur dadurch beseitigen, dass wir das Hydrazon in einem Mörser mit rauchender Salzsäure<sup>1)</sup> verrieben, und, nachdem es noch weitere 5—6 Minuten mit dieser in Berührung geblieben war, mit Wasser versetzten, filtrirten und möglichst vorsichtig (in kleinen Portionen) aus eben zum Sieden erhitztem Alkohol umkrystallisirten. Für die Zwecke weiterer Verarbeitung ist diese Reinigungsmethode überflüssig. Von den unten zusammengestellten Analysen sind die erste und zweite mit einem ganz reinen Präparat (Schmp. 104.7—105.2°), die übrigen mit einem bei 100° schmelzenden ausgeführt.

Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon erscheint aus ätherischer oder auch alkoholischer Lösung bei langsamem Erkalten in derben, glasglänzenden, orangegelben Prismen, bei rascher Krystallisation in feinen, citronengelben, verfilzten Nadelchen. Es schmilzt unter Aufschäumen bei 104.7—105.2° (Bad 97°).

Löslichkeit: Aether: kalt ziemlich schwer, warm leicht. — Alkohol: kalt schwer, heiss leicht. — Aceton: kalt sehr leicht, heiss spielend. — Benzol: spielend. — Ligroin: kalt kaum, heiss leicht. — Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist dunkel braunroth und umsäumt sich (auf dem Uhrglas) an der Luft bald mit einer violetten Randzone.

<sup>1)</sup> Lässt man Anisylnitroformaldehydrazon (3 g) etwa eine Stunde in Berührung mit rauchender Salzsäure, so verwandelt es sich in eine sehr beständige, bei 219—220° schmelzende und Liebermann's Reaction nicht mehr zeigende Substanz. Sie ist auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in (selbst kochendem) Alkohol leicht zu reinigen. Aus erkaltendem Chloroform krystallisirt sie in hellgelben (etwas grünstichigen) bronzeglänzenden Blättchen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe.

0.1337 g Sbst.: 0.3268 g CO<sub>2</sub>, 0.067 g H<sub>2</sub>O. — 0.1313 g Sbst.: 0.3209 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O. — 0.0988 g Sbst.: 9.9 ccm N (23°, 721 mm. — 0.0741 g Sbst.: 7.8 ccm N (19.5°, 719 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.42, H 5.53, N 10.33.

Gef. » 66.65, 66.66, » 5.62, 5.56, » 10.67, 11.39.

Das ebullioskopisch in Benzollösung bestimmte Moleculargewicht ergab sich in 2 Versuchen zu 433.8 und 477.2, während sich nach obiger Formel 542 berechnet.

0.1348 g Sbst.: 0.3110 g CO<sub>2</sub>, 0.0635 g H<sub>2</sub>O. — 0.0992 g Sbst.; 13.4 ccm N (19°, 722.5 mm). — 0.1356 g Sbst.: 0.3131 g CO<sub>2</sub>, 0.0659 g H<sub>2</sub>O. — 0.1093 g Sbst.: 14.8 ccm N (19°, 723 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 63.17, H 5.26, N 14.80.

Gef. » 62.92, 62.97, » 5.28, 5.40, » 14.72, 14.77.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung.

0.4868 g Sbst., 13.84 g Aceton. Erhöhung 0.2°. K = 16.51.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. M 285. Gef. M 290.3.

Die geringe Haftfestigkeit der Nitrogruppe zeigt sich darin, dass das Nitro-Anisaldehydmethylphenylhydrazon die Liebermann'sche Reaction zeigt, bei kurzer Behandlung mit kochender verdünnter Natronlauge Nitrit abspaltet (wobei es unter Rothfärbung fast völlig in Lösung geht), und dass es durch siedenden Alkohol unter Bildung von Aethylnitrit zersetzt wird. Letzteres lässt sich mittels Jodkalium und Stärke oder eisessigsäurem  $\alpha$ -Naphtylamin leicht nachweisen.

*Einwirkung von Alkohol auf Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon,*

$C_6H_4(OCH_3).C(NO_2):N.N(CH_3).C_6H_5 \rightarrow C_6H_4(OCH_3).$

$C(OH):N.N(CH_3).C_6H_5 = C_6H_4(OCH_3).CO.NH.N(CH_3).C_6H_5.$

1.2 g Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon wurden eine halbe Stunde lang der Einwirkung von 20 ccm siedendem absolutem Alkohol ausgesetzt, welcher eine ziemlich starke Gasentwicklung (Aethylnitrit) hervorrief. Nach der angegebenen Zeit wurde die Lösung etwas eingengt und mit Wasser versetzt; dadurch werden 0.9 g gelbliche, bei 150—154° schmelzende Flocken ausgefällt. Einmal aus einer Mischung von Ligroin und Benzol, dann aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, stellen sie reines  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Anisoylphenylhydrazin dar.

Feine, weisse, wollige Nadeln vom Schmp. 165—166.5° (Zersetzung).

Löslichkeit: Alkohol: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Aether: schwer. — Benzol: kalt ziemlich schwer, heiss leicht. — Ligroin: kalt sehr wenig, heiss schwer. — Eisessig, Aceton, Pyridin: sehr leicht. — Wasser: selbst kochend enig.

0.1520 g Sbst.: 0.3914 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O. — 0.0984 g Sbst.: 9.8 ccm N (18.5°, 720 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.33, H 6.25, N 10.93.

Gef. » 70.23, » 6.31, » 10.83.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung.

0.3767 g Sbst., 12.14 g Aceton. 0.215° Erhöhung. K = 16.51.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. M 256. Gef. M 238.3.

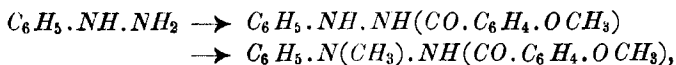
Concentrirte Salzsäure löst das Hydrazon leicht auf und scheidet es beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Setzt man zur salz-



sauren Lösung ein Tröpfchen Nitritlösung, so tritt an der Einfallsstelle eine carmoisinrothe und beim Umschütteln eine dunkelrothe, fast schwarze Farbe auf. Dieselbe Reaction zeigt das von Tafel<sup>1)</sup> dargestellte, unserem Körper analoge Benzoylmethylphenylhydrazin,  $(C_6H_5CO)NH.N(CH_3).C_6H_5$ .

Die

*Synthese des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Anisoylphenylhydrazins,*



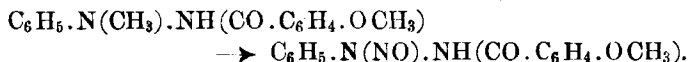
fürhten wir nach dem von Tafel<sup>1)</sup> zur Darstellung des Benzoylmethylphenylhydrazins empfohlenen Verfahren aus:

1.5 g Anisoylphenylhydrazin<sup>2)</sup> (durch 40-stündiges oder auch wohl kürzeres Stehenlassen einer Pyridinlösung von Phenylhydrazin und Anissäurechlorid und nachheriges Eingiessen in Wasser leicht erhältlich) wurden mit einer aus 0.2 g Natrium und 4 ccm absolutem Holzgeist hergestellten Methylatlösung und mit 1.5 g Jodmethyl erst 20 Stunden bei Zimmertemperatur, dann eine Stunde bei 100° digerirt. Das durch Wasser ausgefällte Methylirungsproduct war nach zweimaliger Krystallisation aus verdünnter Essigsäure analysenrein und zeigte sämtliche Eigenschaften des aus Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon und kochendem Alkohol erhaltenen Körpers. Die Mischung beider schmolz übereinstimmend mit den Einzelpräparaten bei 165—166.5°.

0.1094 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 715 mm).

$C_{15}H_{16}N_2O_2$ . Ber. N 10.93. Gef. N 11.09.

Einwirkung von Amylnitrit auf  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Anisoyl-Phenylhydrazin,



Man liess 12.5 g käufliches Amylnitrit in langsamem Tempo zu einer mit Wasser gekühlten Lösung von 2.6 g Anisoylmethylphenylhydrazin in 50 g Eisessig fließen, fügte zu der inzwischen hellroth gewordenen Flüssigkeit nach 40 Minuten langem Stehen 50 ccm Petroläther und dann so lange Wasser, als dasselbe in der unteren Schicht noch eine deutliche Trübung erzeugte. Dann wurde kräftig durchgeschüttelt und die gelben, bei etwa 118° schmelzenden Krystalle nach 5 Minuten abgesaugt, mehrmals mit Petroläther und zum Schluss

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1743 [1885].

<sup>2)</sup> Boeseken, Rec. trav. chim. des Pays-Bas 16, 3295 u. Chem. Centralblatt 1898 I, 95.

mit sehr wenig Benzol gewaschen (1.3 g). Aus dem Filtrat konnten durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels nur noch etwa 0.1 g desselben Körpers gewonnen werden.

Zum Zweck völliger Reinigung wurde derselbe in wenig doppelt-normaler Lauge aufgenommen und aus der orangeröthen Lösung durch Kohlensäure als schwach gelbes Krystallpulver wieder ausgefällt. Nach ein- eventuell zwei-maligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aceton und Wasser ist die Substanz analysenrein.

Ganz schwach gelbliche, fast farblose, seideglänzende Nadeln, welche, in ein auf 117° vorgeheiztes Bad getaucht, unter lebhafter Gasentwicklung bei 123° schmelzen; der stark von der Erhitzungsart abhängige Schmelzpunkt kann auch erheblich (z. B. um 5—6°) niedriger gefunden werden. Zum Umkrystallisiren löse man bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol oder Aceton und füge etwas Petroläther oder Wasser hinzu; auch Zusatz von Petroläther zur Chloroformlösung ist empfehlenswerth. Bei der Zersetzlichkeit des Nitrosamins vermeide man siedende Medien, z. B. siedendes Benzol. Aus kochendem Chloroform krystallisirt die Substanz reichlich und schön beim Erkalten, doch ist auch in diesem Fall längeres Erhitzen nicht rathsam.

0.1664 g Sbst.: 0.3816 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O. — 0.0913 g Sbst.: 13 ccm N (21°, 722 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 61.99, H 4.80, N 15.50.  
Gef. » 62.53<sup>1)</sup>, » 4.90, » 15.15.

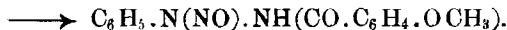
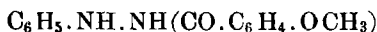
Das Nitrosamin zersetzt sich beim Aufbewahren; eine im geschlossenen Präparatenglas befindliche Probe war bereits nach 48 Stunden röthlich braun und hatte etwas salpetrige Säure entwickelt.

Löslichkeit. Wasser: kaum. — Aether: schwer. — Alkohol: heiss sehr leicht, kalt ziemlich leicht. — Aceton: heiss äusserst leicht, kalt leicht. Benzol: kochend leicht, kalt erheblich weniger. — Chloroform: heiss leicht, kalt ziemlich schwer. — Petroläther: sehr wenig.

Doppelt normales Aetznatron nimmt das Nitrosamin sehr leicht mit schwach rother (durch geringfügige Zersetzung bedingter) Farbe auf und setzt es auf Zusatz von Säuren in fast weissen Flocken wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure löst mit dunkel veilchenblauer, auf Zusatz von Bichromat in Grünlich-braun übergehender Nuance. Selbstverständlich zeigt das Nitrosamin die Liebermann'sche Reaction.

<sup>1)</sup> Das geringe Plus im Kohlenstoffgehalt rührt davon her, dass ein wenig salpetrige Säure in die Kalilauge gelangte.

Einwirkung von Amylnitrit auf  $\beta$ -Anisoylphenylhydrazin<sup>1)</sup>.



1.5 g Anisoylphenylhydrazin wurden durch rasches Abkühlen und Umschütteln ihrer Lösung in 15 ccm heissem Eisessig in feinflockige Form gebracht und bei 0° unter beständigem Rühren tropfenweise mit 0.9 ccm Amylnitrit versetzt. Die Emulsion wird zunächst dünnflüssiger, bis sich plötzlich das Nitrosamin in so reichlicher Menge abscheidet, dass der Gefässinhalt zu einem dicken Brei gesteht. Man lässt 5 Minuten stehen, giebt etwas Eiswasser hinzu, saugt ab, löst die Krystalle in normaler Natronlauge, scheidet sie wieder mit Kohlensäure aus und krystallisiert sie einmal aus Aceton unter Zusatz von wenig Petroläther um. Ausbeute an Analysenmaterial: 1.4 g.

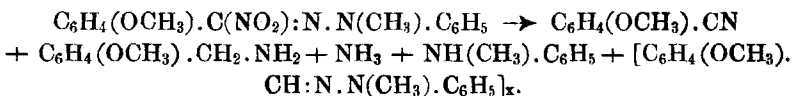
Die auf diesem Wege dargestellten, schwach gelblichen Nadeln sind mit den im vorigem Abschnitt beschriebenen identisch.

0.1730 g Sbst.: 0.3945 g CO<sub>2</sub>, 0.0774 g H<sub>2</sub>O. — 0.0889 g Sbst.: 12.6 ccm N (21°, 726 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 61.99, H 4.80, N 15.50.

Gef. » 62.19, » 4.97. » 15.38.

*Reduction des Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazons,*



8 g des Hydrazons wurden in 16 Portionen zu 0.5 g in je 10 ccm Eisessig<sup>2)</sup> gelöst und nach Zugabe einiger Tropfen Wasser allmählich mit je 1 g Zinkstaub versetzt, indem der Selbsterwärmung durch Kühlung mit Brunnenwasser vorgebeugt wurde. Die nach kurzem Stehen lichtgelb gewordene Lösung wurde abfiltrirt und mit Wasser 0.5 g lehmgelber Flocken gefällt, die auf keine Weise in krystallisierte Form zu bringen waren. Sie wurden, nachdem sie sich zusammengeballt hatten, gesammelt, wiederholt aus Alkohol umgelöst und in vacuumtrocknem Zustand analysirt. Dem Analysenergebniss nach liegt ein Polymeres des Anisaldehydmethylphenylhydrazons vor:

0.1255 g Sbst.: 0.3455 g CO<sub>2</sub>, 0.077 g H<sub>2</sub>O. — 0.1114 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 721 mm) — 0.1073 g Sbst.: 0.2954 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 75.00, H 6.67, N 11.67.

Gef. » 75.08, 75.03, » 6.81, 6.69, » 11.76.

<sup>1)</sup> vergl. Voswinkel, diese Berichte 34, 2352 [1901] u. 35, 1943 [1902].

<sup>2)</sup> Eisessig allein verändert das Hydrazon unter gleichen Versuchsbedingungen nicht.

Die Substanz ist weder in Säuren noch in Alkalien löslich und schmilzt unscharf zwischen 106.5—108.5°. Bei dem Mangel an Krystallisationsvermögen bietet sie selbstverständlich keine Garantie der Reinheit. Von ihrem Verhalten gegen Mineralsäuren war bereits in der Einleitung die Rede.

Das essigsaure Filtrat wurde zum grössten Theil mit concentrirter Natronlauge abgestumpft, zum Schluss mit Soda alkalisirt; hierbei schied sich aus der Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit ein schwarzbraunes, bald krystallinisch erstarrendes Oel aus. Dasselbe wurde durch zehnmaliges Ausschütteln mit Aether extrahirt (wässrige Schicht = B) und dem auf die Hälfte seines Volumens eingeeengten Aetherauszug durch erschöpfende Behandlung mit normaler Salzsäure alles Basische entzogen. Von den im Aether verbleibenden Substanzen S ist später die Rede.

Die saure Lösung gab nach dem Alkalisiren mit Natron an Aether 3.1 g. eines dickflüssigen, dunkelrothen Oeles ab, welches der fractionirten Dampfdestillation unterworfen wurde. Zuerst ging ein farbloses Oel über (2.1 g), durch seinen Geruch und seine Reactionen als *Monomethylanilin* gekennzeichnet; mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge geschüttelt, verwandelte es sich in das schön krystallisirende Benzolsulfoderivat vom Schmp. 78—79°. Methylphenylhydrazin war nicht zugegen, wie das Verhalten des basischen Oels gegen Fehling's Lösung bewies. Dem Methylanilin' folgte ein mit Dampf sehr schwer flüchtiger, in weissen, bei ca. 95° schmelzenden Nadelchen krystallisirender Körper — in so winziger Menge, dass er nicht untersucht werden konnte; das wässrige Filtrat desselben färbte sich an der Luft beim Stehen tief violettblau. Im Destillationskolben blieb ein dunkles fadenziehendes Harz zurück.

#### Anisnitril, $C_6H_4(OCH_3).CN.$

Der von Basen befreite Extract S hinterliess 2.2 g fast farbloser Krystallnadeln, welche, auf Thon von winzigen Mengen anhaftenden Oeles befreit, bei 59° schmolzen und sich als Anisnitril erwiesen. Sie krystallisirten aus erkaltendem Ligroin in weissen, glasglänzenden, intensiv süss schmeckenden Nadeln vom constanten Schmp, 59.5—60.5°, genau wie ein Sammlungspräparat und wie die Mischung beider. Miller<sup>1)</sup> giebt den Schmp. 61—62°, Henry<sup>2)</sup> 56—57° an.

0.0970 g Sbstl.: 9.4 ccm N (17°, 723 mm)

$C_8H_7NO.$  Ber. N 10.53. Gef. N 10.66.

Zum Zweck schärferer Identificirung wurde das Anisnitril in Anisamid übergeführt, indem 0,3 g 25 Minuten lang mit 2 ccm doppelt-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2791 [1889].

<sup>2)</sup> ibd. 2, 667 [1869].

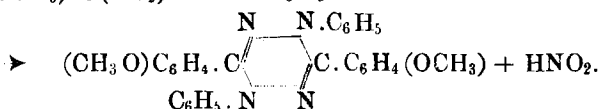
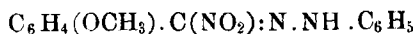
normaler Natronlauge und 3 ccm Wasser über freier Flamme erhitzt wurden. Aus der Ammoniak entwickelnden Flüssigkeit krystallisirten beim Erkalten 0.2 g centimeterlanger, seideglänzender, weisser Nadeln von reinem *Anissäureamid*, deren bei 166.5—167.5° liegender Schmelzpunkt sich auch beim Umkrystallisiren nicht änderte. Da Gattermann<sup>1)</sup> den Schmp. zu 162—163° angegeben hat, stellten wir an einem Controllpräparat fest, dass auch dieses wie das unserige bei 166.5—167.5° schmilzt.

Das Filtrat des Anisamids ergab beim Ansäuern 0.1 g *Anissäure* vom constanten Schmp. 183—184°.

*p*-Methoxybenzylamin  $C_6H_4(OCH_3).CH_2.NH_2$ .

Die wässrige Lösung B (s. oben) gab — nach dem Zusatz überschüssigen Aetznatrons im Hagemann'schen Apparat extrahirt — an Aether 0.8 g eines rothen Oeles ab, welches sich bis auf 0.08 g weisser, bei 150—152° schmelzender und auf Zusatz von Salzsäure Kohlendioxyd entwickelnder Kryställchen in Aether löste. Beim Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung dieses zuvor durch Dampfdestillation gereinigten, betäubend basisch riechenden Oeles fielen weisse schimmernde Nadelchen aus, durch ihren bei 110° liegenden Schmp. als das von H. Goldschmidt und Polonowska<sup>2)</sup> beschriebene anisylcarbaminsäure Anisylamin gekennzeichnet. Dass letztere Base thatsächlich vorlag, ging auch daraus hervor, dass sich das Carbaminat durch warmes Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat verwandeln liess, welches aus verdünntem Alkohol in weissen, constant bei 95.5—96.5° schmelzenden Nadelchen krystallisirte und in seinen Eigenschaften genau mit dem Acetyl-*p*-methoxybenzylamin<sup>2)</sup> übereinstimmte.

Einwirkung von Natriummethylat auf Anisyl-nitroformaldehydrazon,



2 g des in der Ueberschrift bezeichneten Phenylhydrazons wurden (zusammen mit 1 g Jodmethyl)<sup>3)</sup> in die Lösung von 0.16 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol eingetragen. Aus der zunächst klaren

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 244, 63 [1888]. Der Gattermann'sche Schmelzpunkt ist vermuthlich uncorrectirt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2407 [1887].

<sup>3)</sup> Dieser natürlich überflüssige Zusatz erfolgte aus den in der Einleitung erörterten Gründen.

Flüssigkeit schieden sich nach kurzem Stehen glänzend orangerothe, flache, bei 168° schmelzende Nadeln ab (0.9 g nach dem Waschen mit Wasser), die durch Krystallisation aus siedendem Amylalkohol oder zweckmässiger aus Eisessig unschwer zu reinigen waren; sie stellten das Dianisyldiphenyltetrazolin dar.

Dasselbe bildet, langsam aus erkaltendem Eisessig krystallisirend, wasserhelle, glasglänzende, flache Prismen von orangegelber bis hell orangerother Farbe oder — wenn es durch freiwilliges Eindunsten der Lösung erhalten wird — bichromatrothe, durchsichtige Platten von rhombischem Querschnitt; es schmilzt bei 173.5—174.5°.

0.1297 g Sbst.: 0.3556 g CO<sub>2</sub>, 0.0629 g H<sub>2</sub>O. — 0.1047 g Sbst.: 11.8 ccm N<sub>2</sub> (15.5°, 723 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 5.35, N 12.50.

Gef. » 74.77, » 5.39, » 12.52.

Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab etwas niedrige Werthe:

0.4057 g Sbst., 9.30 g Aceton. Erhöhung = 0.205°.  $K = 16.7$ . — 0.3800 g Sbst., 8.42 g Aceton. Erhöhung = 0.210°.  $K_2 = 16.7$ .

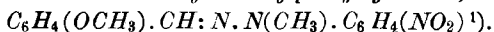
Mol.-Gew. Ber. 448.0. Gef. 355.3, 358.8.

Löslichkeit: Wasser kaum. — Alkohol kochend schwer, kalt sehr schwer. — Amylalkohol heiss mässig leicht, kalt sehr schwer. — Benzol, Chloroform, Aceton leicht (schon in der Kälte). — Ligroin kalt sehr schwer, heiss schwer. — Eisessig: kochend sehr leicht, kalt mässig leicht.

Die Acetonlösung nimmt auf Zusatz von Salzsäure und Natriumnitrit eine schmutzig grünbraune Farbe an; concentrirte Schwefelsäure löst mit citronengelber, bei Hinzufügung von Bichromat schmutzig dunkelbraun werdender Farbe.

Das alkoholische Filtrat jener 0.9 g Dianisyldiphenyltetrazolin enthält, ausser weiteren Mengen dieses Körpers, eine nur in Form graugelber, amorpher Flocken erhaltene, ganz leicht in Aetzlaugen lösliche Säure, welche nicht näher untersucht wurde. Das ausserdem erzeugte Natriumnitrit liess sich scharf nachweisen. Etwaige anderweitige Reactionsproducte blieben unberücksichtigt, da sie mit dem Zweck vorliegender Untersuchung in keinem Zusammenhang standen.

*Nitro-Anisaldehyd-Methylphenylhydrazon,*



Alle zwischen 130° und 150° schmelzenden Krystallfractionen, welche bei der Darstellung des Anisylnitroformaldehydmethylphenylhydrazons<sup>2)</sup> aus Anisaldehydmethylphenylhydrazon und Amylnitrit

<sup>1)</sup> Die Stellung der Nitrogruppe ist in obiger Formel willkürlich angenommen. Es steht nur fest, dass einer der beiden Benzolkerne nitrit ist.

<sup>2)</sup> Siehe oben unter der Ueberschrift: Anisylnitroformaldehyd-Methylphenylhydrazon.

erhalten worden sind, werden vereinigt und aus sehr viel siedendem Alkohol bis zur Schmelzpunktsconstanz umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise satt goldgelbe, bisweilen aber auch (bei sehr langsamer Ausscheidung) feine, biegsame, seideglänzende Nadelchen von hell rubinrother Farbe. Dieser sehr beständige Nitrokörper schmilzt bei 159—159.5°. Ausbeute an analysenreinem Material 2.5 g.

Löslichkeit: Aether: schwer. — Alkohol: kalt sehr schwer, heiss ziemlich schwer. — Aceton: heiss sehr leicht, kalt leicht. — Benzol: kalt mässig leicht, heiss sehr leicht. — Eisessig: kalt schwer, heiss leicht.

0.1371 g Sbst.: 0.3185 g CO<sub>2</sub>, 0.067 g H<sub>2</sub>O. — 0.065 g Sbst.: 8.9 ccm N (18°, 720 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 63.17, H 5.26, N 14.80.

Gef. » 63.35, » 5.43, » 14.93.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung.

0.2290 g Sbst., 12.30 g Aceton. Erhöhung 0.119°.

Mol.-Gew. Ber. 285.0. Gef. 263.3.

### Anhang.

Bevor wir das Verhalten des Methylphenylhydrazons des Anisaldehyds gegen Amylnitrit untersuchten, prüften wir dasjenige des *m*-Nitrobenzaldehyds in gleicher Richtung.

*m*-Nitrobenzaldehyd-Methylphenylhydrazon,

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH:N.N(CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

entsteht bei gelindem Erwärmen äquimolekularer Mengen von asymm. Methylphenylhydrazin und *m*-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung. Es bildet orangerothe, bei 112—113° schmelzende Nadeln, löst sich in kaltem Alkohol schwer, in heissem ziemlich leicht, in Benzol bei Siedehitze sehr reichlich, ziemlich leicht bei gewöhnlicher Temperatur.

0.1349 g Sbst.: 0.3263 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.88, H 5.10.

Gef. » 65.96, » 5.35.

Die warme Lösung von 2 g dieses Hydrazons in 8 ccm Eisessig wurde unter heftigem Schütteln abgekühlt, sodass sich ein Theil der gelösten Substanz feinflockig abschied, und dann mit 1 ccm Amylnitrit versetzt. Bei energischem Verreiben geht die Farbe der rothen Krystalle allmählich in gelb über. Zur Vervollständigung der durch diesen Farbenwechsel angedeuteten Reaction wurden nochmals die gleiche Menge Amylnitrit und 16 ccm Eisessig hinzugefügt und so lange mit dem Glasstab gerieben, bis der Gefässinhalt gleichmässig gelb war. Die auf dem Filter gesammelten und mit etwas Aether ausgewaschenen Krystalle (0.7 g vom Schmp. 242°) wurden aus Pyridin bis zur Constanz der Eigenschaften umkrystallisirt.

Gelbe, bei 261—262° schmelzende Nadeln von grosser Beständigkeit und daher keinesfalls das gewünschte Nitrosohydrazon darstellend. In der eisessigsuren Mutterlauge befinden sich, ausser weiteren Mengen dieses Körpers, noch andere, niedriger schmelzende Stoffe, deren Untersuchung abgebrochen wurde, nachdem inzwischen im Methylphenylhydrazon des Anisaldehyds ein für unsere Zwecke geeigneteres Untersuchungsobject aufgefunden war.

Herrn Dr. Rüst danken wir bestens für seine geschickte Assistenz.  
Zürich, analyt.-chem. Laboratorium d. eidgenöss. Polytechnicums.

#### 75. Eug. Bamberger und Ed. Demuth:

##### Ueber die Einwirkung von Aetzlauge auf *o*-Azidobenzoësäure.

(Eingegangen am 3. Januar 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Nachdem wir die Einwirkung von Aetzlaugen auf verschiedene Orthoazidobenzolderivate studirt hatten<sup>1)</sup>, interessirte es uns, auch das Verhalten der Orthoazidobenzoësäure in dieser Beziehung kennen zu lernen.

6 g derselben wurden 20 Stunden lang der Einwirkung von 60 ccm siedender, doppelt normaler Natronlauge überlassen, während welcher Zeit die Lösung unter gleichzeitiger Ammoniakentwicklung eine gelbbraune Farbe annahm. Sie wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure übersäuert, von einem braungelben Niederschlag abfiltrirt und zunächst so wie sie war, dann nach Zusatz überschüssigen Kaliumacetats erschöpfend ausgeäthert; die Extracte (S u. E) werden nachher besprochen.

Die durch Salzsäure erzeugte Fällung — 2.88 g vom Schmp. 235—237° — nimmt beim Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig die Form glasglänzender, compacter, schwerer, farbloser Prismen an, welche bei 250—251° — bei sehr raschem Erhitzen um einige Grade höher — unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen (etwas vorher Bräunung; Bad 235°, Quecksilber bis 225° im Bad).

Löslichkeit: Eisessig: heiss leicht, kalt schwer — Benzol, Ligroin, Wasser: fast garnicht — Anisol: sehr wenig — Alkohol: heiss sehr leicht, kalt leicht — Pyridin: sehr leicht.

0.1517 g Sbst.: 0.3252 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1088 g Sbst.: 9.6 ccm N (16° 728 mm). — 0.1474 g Sbst.: 13.3 cm N (19°, 729 mm).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1309 [1901] u. 35, 1885 [1902].