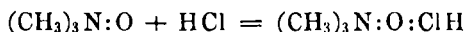
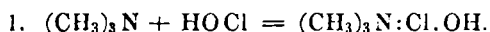


Das Additionsproduct aus Chlorwasserstoff und Trimethylamin-oxyd muss eine ganz abweichende Constitution haben; es ist nach meiner Theorie ein Oxoniumsalz, wie dies auch Willstätter annahm, und dem Dimethylpyron-Chlorhydrat analog.

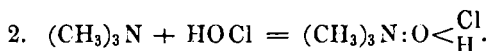


(diese Schreibweise der Oxoniumsalze mit dreiwertbigem Chlor ist in Analogie mit meiner oben erwähnten Ammoniumtheorie).

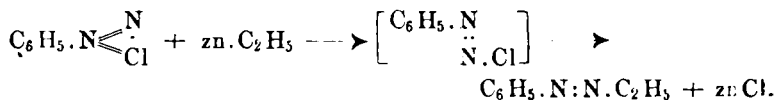
Es ist noch ein drittes Isomeres möglich, wie dies auch von Hantzsch vom Standpunkt der Werner'schen Theorie aus erwähnt wird. Wenn die unterchlorige Säure auf das Trimethylamin einwirkt, so kann entweder das Chlor- oder das Sauerstoff-Atom einen Valenzzuwachs erfahren und wir haben demgemäss:



(Verbindung von Willstätter)



Das hypothetische »Aethyldiazonium« ist auch nach meiner Theorie nicht möglich; doch könnte eine Substanz, wie sie Tichwinski beschreibt, in Form einer *syn*- oder *anti*-Diazoverbindung existiren; sie könnte sich durch molekulare Umlagerung des Diazoniumchlorids bei der Einwirkung von Zinkäthyl bilden:



London, 17. Juli 1905.

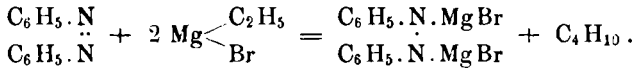
477. Hartwig Franzen und W. Deibel: Reducionswirkungen der Organomagnesiumverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

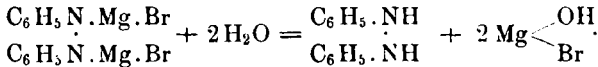
(Eingegangen am 29. Juli 1905)

Lässt man Magnesiumbromäthyl in ätherischer Lösung auf Azobenzol einwirken, so findet eine ziemlich heftige Reaction statt, und es scheidet sich ein fester Körper ab; zersetzt man die erhaltene Verbindung mit Wasser, so erhält man in sehr guter Ausbeute Hydrazobenzol. Der Verlauf der Reaction ist wie folgt zu erklären:

Auf 1 Mol. Azobenzol wirken 2 Mol. Magnesiumbromäthyl ein unter Bildung einer Magnesiumdoppelverbindung und von Butan:

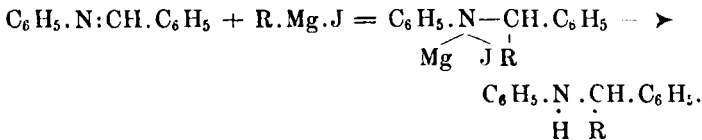


Die Magnesiumdoppelverbindung wird dann weiter durch Wasser in Hydrazobenzol und Magnesiumoxybromid zersetzt:

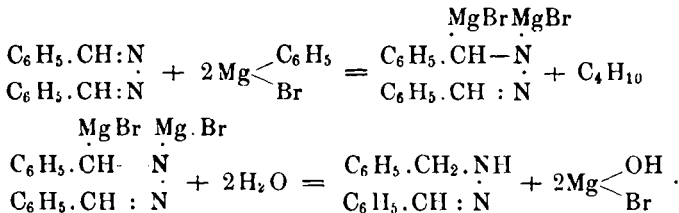


Ganz analog verläuft die Reaction beim Azotoluol.

M. Busch¹⁾ hat gefunden, dass bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Schiff'sche Basen secundäre Amine nach folgendem Schema entstehen:



Man sollte einen ähnlichen Reactionsverlauf bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Aldazine erwarten; die Reaction verläuft jedoch ganz ähnlich wie beim Azobenzol; das Aldazin wird halbseitig zu dem Hydrazon eines primären Hydrazins reducirt:



Aus dem Benzaldazin entsteht so das Benzyliden-benzylhydrazon.

Azobenzol und Magnesiumbromäthyl.

Zu einer aus 33 g Bromäthyl und 7.2 g Magnesium bereiteten Lösung von Magnesiumbromäthyl wurde langsam eine Lösung von 36 g Azobenzol in 250 ccm absolutem Aether tropfen gelassen; es schied sich bald ein dicker, brauner Niederschlag ab; zur Beendigung der Reaction wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und nach der Abtrennung

¹⁾ Diese Berichte 37, 2691 [1904].

der ätherischen Schicht, wurde diese über Glaubersalz getrocknet, der Aether verdampft und das rückständige Hydrazobenzol aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1407 g Sbst.: 19 ccm N (17°, 150 mm).

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. N 15.21. Gef. N 15.46.

p-Azotoluol und Magnesiumbromäthyl.

Bei der Reduction des *p*-Azotoluols wurde genau wie beim Azobenzol verfahren. Auch hier wurde in recht guter Ausbeute *p*-Hydrazotoluol erhalten, welches alle in der Litteratur angegebenen Eigenschaften zeigte. Da es aber ausserordentlich leicht wieder in *p*-Azotoluol übergeht, wurde auf eine Analyse verzichtet.

Benzaldazin und Magnesiumbromäthyl.

Zu einer aus 25 g Bromäthyl und 5.5 g Magnesium bereiteten Lösung von Magnesiumbromäthyl wurde langsam eine Lösung von 31 g Benzaldazin in 300 ccm absolutem Aether langsam hinzutropfen gelassen. Zur Beendigung der Reaction wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, die Masse mit Eiswasser zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und diese über Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers erstarrte der ganze Rückstand zu einem Brei von Benzyliden-benzylhydrazon von den bekannten Eigenschaften¹⁾. Da das Hydrazon wegen seiner grossen Zersetzlichkeit eine Analyse nicht zulies, wurde es mit Salzsäure hydrolyisirt und das nach dem Abtreiben des Benzaldehydes und Verdampfen der Salzsäure hinterbleibende salzsaure Benzylhydrazin der Analyse unterworfen.

0.0841 g Sbst.: 13.3 ccm N (20°, 749 mm).

$C_7H_{11}N_2Cl$. Ber. N 17.66. Gef. N 17.82.

Das aus dem salzsauren Salz freigemachte Benzylhydrazin zeigte den von Curtius¹⁾ angegebenen Siedepunkt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

¹⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 90.