

Für die krystallisirten Basen der Reaction dürfte sonach Formel III am meisten den Thatsachen entsprechen. Sie erklärt die grosse Beständigkeit derselben gegen Reductionsmittel, sie lagern nämlich in keiner Weise Wasserstoff an, ohne dass das Molekül zerstört wird. Natrium oder Kalium in alkoholischer oder amylalkoholischer Lösung blieben ohne Einwirkung. Dies spricht sehr gegen Formel II, da ich früher gezeigt habe, dass die Benzylidenverbindungen sehr leicht Wasserstoff addiren. (Ann. d. Chem. 242.) Gegen Jodalkyle verhalten sich die vorliegenden Basen tertiär, sie addiren 2 Mol. Jodmethyl oder Jodäthyl zu Verbindungen, die mittels Aether krystallinisch abgeschieden werden.

Zum Schluss sei bemerkt, dass kürzlich (diese Berichte 31, 3254) C. A. Bischoff die analoge Base aus Formaldehyd und Aethylen-diamin beschrieben hat und derselben die der Formel III entsprechende Constitution zuertheilt.

34. Otto Fischer: Ueber die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenylglycin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Vor längerer Zeit (diese Berichte 20, 2476) wurde von E. Hepp und mir mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenylglycin eine äusserst complexe Reaction stattfindet, bei der eine interessante explosive Verbindung entsteht, die wir als *p*-Diazophenylhydroxylamin betrachteten. Alle Versuche, daraus das Phenylhydroxylamin zu gewinnen, sind gescheitert. Da letztere Substanz inzwischen Dank der schönen Arbeiten von A. Wohl und E. Bamberger bekannt geworden ist, so waren diese Bemühungen gegenstandslos geworden, und die Reaction des Nitrosophenylglycins mit alkoholischer Salzsäure verdient nur noch ein historisches Interesse. Ich begnüge mich daher, hier nur einige Erfahrungen anzuknüpfen, welche ich im Verein mit H. Melzer und K. Demeler über die merkwürdige Reaction gesammelt habe.

Zunächst sei bemerkt, dass alle Versuche, die Diazoverbindung in reichlicherer Ausbeute zu erhalten, gescheitert sind. Mehr als 15–20 pCt. wurden nie erhalten. Ebenso hatten Versuche mit Homologen des Nitrosophenylglycins keinen Erfolg. Das *p*-Tolylglycin-nitrosamin z. B. spaltet mit alkoholischer Salzsäure glatt die Nitrosogruppe ab, es bildet sich *p*-Tolylglycin zurück, während daneben auch etwas Tolylglycinäthyläther entsteht. Ferner führten Versuche mit Nitrosophenylglycinäther und alkoholischer Salzsäure zum selben

Diazokörper, ohne dass die Ausbeute gesteigert wurde. Dieser Versuch war deshalb unternommen worden, weil bei der Untersuchung der von der abfiltrirten Diazoverbindung aus Nitrosophenylglycin resultirenden rothen Mutterlauge, neben Anilin und anderen Basen auch der bei $57-58^{\circ}$ schmelzende, charakteristisch riechende Phenylglycinäther in nicht unbeträchtlichen Mengen gewonnen wurde.

Der Nitrosophenylglycinäther bildet ein braungelbes Oel. Beim Behandeln desselben mit 2 Theilen absolutem Aether und 3 Theilen alkoholischer Salzsäure unter Eiskühlung schieden sich nach 14-stündigem Stehen rothe, krystallinische Krusten ab, welche, nach der früher geschilderten Methode gereinigt, in schönen, gelben Nadeln oder Blättchen erhalten wurden. Nach dem längeren Trocknen im Vacuum wurden erhalten:

$C_6H_6N_3OCl$. Ber. C 41.9, H 3.49, N 24.94.

Gef. » 41.8, » 3.88, » 24.5.

Auch ihr Verhalten zeigte, dass die Substanz mit dem früher gewonnenen *p*-Diazophenylhydroxylamin identisch ist.

Von den Salzen der Diazoverbindung wurde noch das Goldsalz analysirt. Dasselbe entsteht in wohl ausgebildeten, röthlichen Nadeln, wenn man das Diazochlorid, in kalter, concentrirter Salzsäure gelöst, mit Goldchlorid versetzt. Dasselbe wird durch Wasser zersetzt, löst sich aber in concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt.

$C_6H_6N_3OCl, AuCl_3$. Ber. Au 41.3. Gef. Au 41.15, 41.24.

Das bei Umsetzung des Diazochlorids in kalter alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure gewonnene und durch Aether in gelben Nadeln abgeschiedene Sulfat ist etwas beständiger als das Chlorid. Jedoch ist das Sulfat immer etwas chloridhaltig, da die Umsetzung eine unvollkommene ist.

Charakteristisch für die Salze des Diazokörpers ist ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin. Beim gelinden Erwärmen damit tritt eine explosive Zersetzung unter Abscheidung von Kohle ein. Ein Tropfen flüssigen Phenylhydrazins fiel aus Versehen auf ein Uhrglas, welches Diazochloridsalz enthielt. Augenblicklich verpuffte die ganze Menge unter Zurücklassung einer verkohlten Masse. Arbeitet man jedoch mit concentrirten, alkoholischen oder ätherischen Lösungen, so erfolgt stürmische Stickstoffentwicklung. Bei verdünnteren Lösungen scheidet sich dabei nach und nach salzsaures Phenylhydrazin ab. — Bei den Zersetzungen des Diazophenylhydroxylamins mit Alkohol in der Hitze hatten wir früher Anilin, Diphenylamin, sowie harzige, reducirend wirkende Substanzen unbekannter Constitution gefunden. Daneben war in geringer Menge ein im Vacuum theilweise unzersetzt destillirendes Oel (loc. cit.) gewonnen worden, welches Hepp und ich nach der Analyse und seinem Verhalten als Diphenyldihydroxylamin

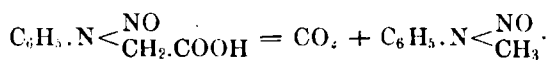
angesprochen haben. Bemerkt sei noch, dass dieses Oel nach mehrmonatlichem Stehen theilweise erstarrt war zu einem Brei blättriger Krystalle. In neuerer Zeit kam es uns hauptsächlich darauf an, das sogenannte Diazophenylhydroxylamin in das Phenylhydroxylamin oder dessen Umwandlungsproducte, z. B. das sehr charakteristische Nitrosobenzol, umzuwandeln. Wir haben aber bisher letzteres noch nicht gewinnen können, fanden aber ein anderes Umwandlungsproduct des Phenylhydroxylamins, nämlich das Azoxybenzol. Zur Gewinnung desselben wurde in folgender Weise verfahren: Das Diazochlorid wurde in 20 Theilen Alkohol gelöst und gelinde erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Dann wurde der Alkohol im Vacuum abdestillirt, der braun gefärbte Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und Kaliumdichromatlösung hinzugefügt. Wurde nun Wasserdampf durchgetrieben, so destillirte das Azoxybenzol neben einem Oel ab. Das Azoxybenzol erstarrte bald, wurde vom Oel in der Kälte abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe schmolz bei 36°.

$C_{12}H_{10}N_2O$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.39.

Auch bei der Zersetzung des Diazochlorids in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver wurde etwas Azoxybenzol gewonnen.

Im Anschluss an diese Untersuchungen seien noch einige Beobachtungen über das Nitrosophenylglycin, welches bekanntlich Schwebel (diese Berichte 11, 1132) zuerst dargestellt hat, mitgetheilt.

Kocht man dieses Nitrosamin mit Wasser, so wird es theilweise nach folgender Gleichung zersetzt:



Nitrosamin des Methylanilins.

Neutralisirt man jedoch vorher das Nitrosophenylglycin mit kohlensaurem Alkali, so ist es gegen siedendes Wasser beständig. Das Ammoniumsalz des Nitrosophenylglycins, durch Vermischen beider Componenten in Aether-Alkohol gewonnen, bildet perlmutterglänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Das Nitrosophenylglycin bildet ferner ein schönes, charakteristisches Phenylhydrazinsalz, wenn man molekulare Mengen beider Substanzen mischt. Man erhält dann eine blättrige Krystallmasse, welche in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und daraus in schönen, weissen Blättern vom Schmp. 124° krystallisirt.

$C_{14}H_{16}N_4O_3$. Ber. C 58.3, H 5.5, N 19.4.

Gef. » 58.4, » 5.8, » 19.7.