

Triphenyltrimesinsäuretrimethylester, $C_6(C_6H_5)_3(COOCH_3)_3$, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten, krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in farblosen Blättchen. Schmp. 121° .

0.2024 g Subst.: 0.5567 g CO_2 , 0.0936 g H_2O .

$C_{30}H_{34}O_8$. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 74.91, » 5.13.

Triphenyltrimesinsäuretriäthylester, $C_6(C_6H_5)_3(COOC_2H_5)_3$, farblose Nadelchen vom Schmp. $129-130^{\circ}$.

0.1934 g Subst.: 0.5372 g CO_2 , 0.1009 g H_2O .

$C_{33}H_{38}O_6$. Ber. C 75.86, H 5.74.

Gef. » 75.75, » 5.70.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

393. Hugo Voswinckel: Ueber Derivate des Triasans.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Theoretisches.

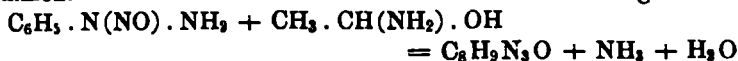
Während wohl von allen Homologen und Substitutionsproducten des Phenylhydrazins, welche noch die Amidgruppe enthalten, Condensationsproducte mit Aldehyden, Ketonen etc. erhalten worden sind, sind derartige Producte vom Nitrosophenylhydrazin, $C_6H_5.N(NO).NH_2$, bisher nicht bekannt geworden.

Der Grund hierfür ist einerseits in der leichten Zersetzlichkeit des Nitrosophenylhydrazins und andererseits in der Neigung desselben, unter Wasserabspaltung in Diazobenzolimid, $C_6H_5.N:N:N$, überzugehen, zu suchen.

In der That habe auch ich bei der Einwirkung der freien Aldehyde und Ketone auf Phenylnitrosohydrazin trotz vielfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen immer nur die Bildung von Diazobenzolimid beobachten können.

Lässt man nun aber statt des freien Aldehyds Aldehydammoniak einwirken, so gelingt es, wie in Nachfolgendem gezeigt werden wird, wenigstens in einem Falle, nämlich bei der Anwendung von Acetaldehydammoniak, ein greifbares Condensationsproduct zu erhalten.

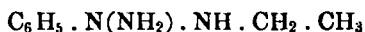
Dieses Condensationsproduct, welches, wie die Analyse zeigt, durch Zusammentritt eines Moleküls Phenylnitrosohydrazin und eines Moleküls Aldehydammoniak unter Austritt von einem Molekül Ammoniak und einem Molekül Wasser nach der Gleichung:



entstanden ist, könnte man nun zunächst geneigt sein als ein Hydrazon von der Formel $C_6H_5.N(NO).N:CH.CH_3$ zu betrachten.

Mit einer derartigen Auffassung lassen sich aber die in Nachfolgendem beschriebenen Eigenschaften, Umwandlungsproducte und Derivate des Körpers nicht in Einklang bringen.

Der mit phenolartigen Eigenschaften ausgestattete, in zwei verschiedenen Modificationen (derbe Prismen von der Farbe des Azobenzols und lange, zähe, orangefarbene Nadeln) krystallisirende Körper zeigt in erster Linie eine für ein Nitrosamin aussergewöhnliche Beständigkeit. Es gelingt nicht, die Nitrosogruppe umzulagern. Mit concentrirter Salzsäure bildet er vielmehr ein Additionsproduct. Durch Reduction lässt er sich in eine sauerstofffreie Base überführen, welche keine Amidgruppe enthält, während unter Zugrundelegung der obigen Formel eine Base von der Formel



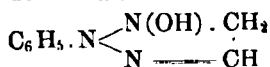
entstehen müsste.

Diese Base ist nun zwar auch erhalten worden. Sie enthält die Amidgruppe, wie ihre ausserordentlich leichte Condensirbarkeit mit Benzaldehyd beweist. Aber sie ist nicht das erste sauerstofffreie Reductionsproduct des Körpers. Dies ist vielmehr eine Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$, welche sich mit Benzaldehyd nicht condensirt, also die Amidgruppe nicht enthält.

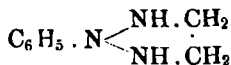
Nach alledem gelangt man zu der Annahme einer Fixirung des mit Sauerstoff verbundenen Stickstoffatoms durch einen Ringschluss.

Erscheint nun auch ein solcher nach der Seite des Benzolkerns hin durch die weiter unten erörterte leichte Reducirbarkeit des Körpers zu Phenylhydrazin, sowie durch die Möglichkeit, aus ihm durch Salzsäure Phenylhydrazin abzuspalten, ausgeschlossen, so sind nach der Seite des aliphatischen Theils der Verbindung immerhin noch zahlreiche Ringcombinationen möglich.

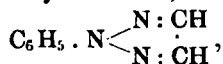
Ein Fünfring von der Form:



könnte sich in das bekannte Phenylsotriazol überführen lassen. Durch Reduction erhält man aber die schon erwähnte, ziemlich unbeständige, sauerstofffreie Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$, der unter Zugrundelegung eines Fünfrings die Formel:



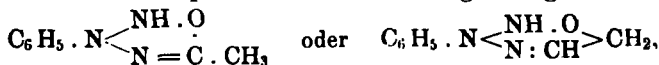
zuzuschreiben wäre. Ein derartiger Körper könnte durch Oxydation in das sehr beständige Phenylsotriazol,



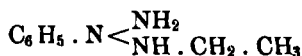
übergehen. Aber schon ein Oxydationsmittel wie das Eisenchlorid, welches bei der Darstellung des Phenylsotriazols als Reinigungs-

mittel benutzt wird, zerlegt die vorliegende Base unter Bildung von Phenol und Stickstoff.

Enthielte der Körper einen sauerstoffhaltigen Ring von der Form

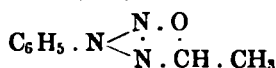


so könnte er bei der Reduction zu einer sauerstofffreien Base wieder nur eine solche von der Form



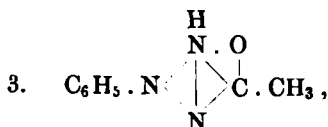
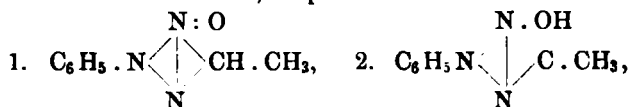
geben.

Ein ringförmiges Gebilde von der Form



würde die Bildung der Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$ zulassen, aber der unten zu besprechenden, leichten Aetherificirbarkeit des Körpers nicht Rechnung tragen.

Die unzweifelhaft nicht ganz einfach liegenden Verhältnisse erklären sich immer noch am ungezwungensten unter Zugrundelegung einer Formel von der Form 1, resp. ihrer tautomeren Formen 2 und 3:

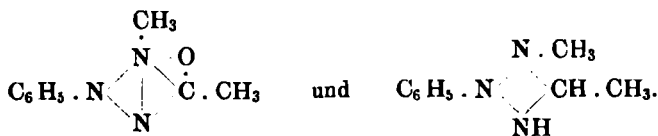


welche beiden letzteren Analoga der tautomeren Formen der Benzaldehyde sind.

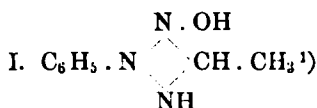
In der That scheint der Körper in tautomeren Formen zu reagiren. Mit Natriumhydroxyd bildet er ein Natriumsalz nach Form 2:



Hieraus erhält man durch Jodmethyl einen Methyläther, der aber keinen Sauerstoffäther darstellt, da er sich ohne Abspaltung der Methylgruppe zu einer sauerstofffreien Base reduciren lässt. Ihm und seinem Reductionsproduct würden unter Zugrundelegung von Form 3 die Formeln zukommen:

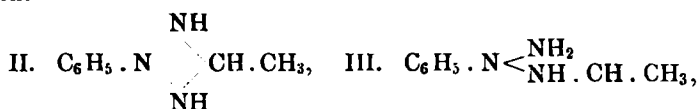


Durch Reduction geht der Körper zunächst in eine noch sauerstoffhaltige Base, $C_8H_{11}N_3O$, über, der nach allen drei tautomeren Formen die Formel:

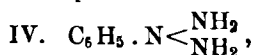


zukommen würde. Durch Oxydation wird aus ihr mit Leichtigkeit die Muttersubstanz regeneriert.

Durch weitere Reduction gelangt man zu zwei sauerstofffreien Basen:

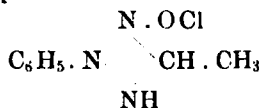


und gelegentlich bei dieser Operation noch zu einer vierten:

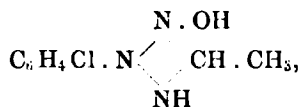


für die jedoch die Bildungsbedingungen noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnten. Durch weitergehende Reduction lassen sich sämtliche Körper schliesslich in Phenylhydrazin überführen.

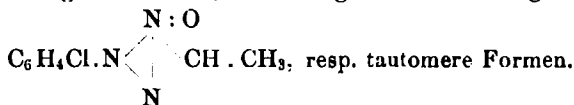
Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure geht das besprochene Condensationsproduct unter Anlagerung der Elemente derselben in eine chlorhaltige Base über, der unter Zugrundelegung von Form I die Formel



zukommen würde. Der Körper lagert sich aber allem Anschein nach sofort, unter Wanderung des Chloratoms vom Sauerstoff in den Benzolring, um in



eine schwache Base, welche durch Oxydation mit Leichtigkeit unter Abgabe zweier Wasserstoffatome in eine dem ursprünglichen Condensationsproduct ganz ähnliche, chlorhaltige Substanz übergeht:



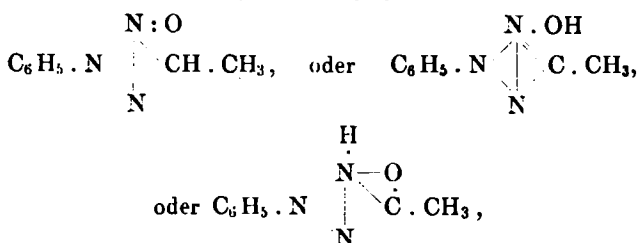
¹⁾ Ein derartiger Ring wurde bereits von Milorad Z. Jovitschitsch, diese Berichte 30, 2426, 31, 3036, beobachtet.

Auch dieser Körper lässt sich ebenso wie das chlorfreie Condensationsproduct reduciren, methylieren etc.

Leider gelang es bis jetzt nicht, ihn in ein Chlorphenylhydrazin überzuführen. Es muss daher die Frage nach der Stellung des Chloratoms, welches sich event. auch im aliphatischen Theil der Verbindung befinden kann, einstweilen unentschieden bleiben.

Experimentelles.

Phenyläthylidenoxycyclotriazan,

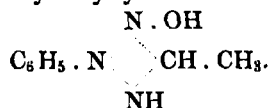


entsteht sehr glatt durch Einwirkung von Aldehydammoniak auf Phenylnitrosohydrazin. Zu seiner Darstellung wurde eine alkoholische Lösung von 66 g Nitrosophenylhydrazin ¹⁾ mit einer wässrigen Lösung von 32 g Aldehydammoniak versetzt und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Alsbald machte sich Ammoniakgeruch bemerkbar und aus dem braungefärbten Reaktionsgemisch schied sich nach Abdunsten des Alkohols ein in derben, rothbraunen Prismen krystallisirender Körper ab; derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in centimeterlangen, biegsamen, orangefarbenen Krystallnadeln erhalten. Sie sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in siedendem Wasser, sowie in verdünnten Alkalien, woraus sie durch Säuren, auch Kohlensäure, wieder abgeschieden werden, dagegen fast unlöslich in kaltem Wasser, unzersetzt destillirbar, im Dampfstrom schwer flüchtig, geben mit concentrirter Schwefelsäure intensive Färbungen, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwinden und zeigen den Schmp. 116°, der jedoch nicht unerheblich variirt, je nachdem man schnell oder langsam erhitzt.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 58.89, H 5.52, N 25.77.
 Gef. „ 59.48, 58.48, „ 5.79, 5.71, „ 25.55, 25.63.

¹⁾ Dasselbe wurde nach der von E. Fischer (diese Berichte 8, 1008; Ann. d. Chem. 190, 89) angegebenen Methode dargestellt und zeigte den Schmp. 51°.

Phenylmethyloxycyclomethenyltriazan,



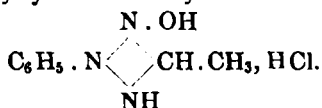
10 g des vorstehend beschriebenen Condensationsproductes wurden in wässrigem, 10-procentigem Ammoniak gelöst und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach etwa 10 Minuten trat Entfärbung und reichliche Ausscheidung farbloser Krystallblättchen ein. Dieselben wurden abfiltrirt und zeigten so den Schmp. 130°, der sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr veränderte. Der neue Körper zeigt schwach basische Eigenschaften, ist leicht löslich in stark verdünnter Salzsäure und wird aus dieser durch Alkalien, am besten durch sehr verdünnte Ammoniaklösung, in glänzenden Blättchen wieder abgeschieden. Er ist löslich in Alkohol und Benzol, dagegen unlöslich in Wasser und absolutem Aether. Durch salpetrige Säure, sowie durch einige Oxydationsmittel wird er in die Muttersubstanz zurückverwandelt, ebenso durch häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Statt des Schwefelammoniums kann man auch Zinnchlorür in berechneter Menge als Reductionsmittel verwenden.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 58.18, H 6.67, N 25.45.
Gef. » 59.10, 58.06, » 7.48, 6.83, » — 25.25.

Hiernach kann der Körper aus der Muttersubstanz durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff entstanden gedacht und ihm die Formel $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ zugeschrieben werden.

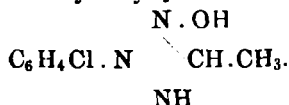
Phenylmethyloxycyclomethenyltriazanchlorhydrat,



Das Salz scheidet sich aus der Lösung der freien Base in absolutem Alkohol nach Zusatz von concentrirter Salzsäure beim theilweisen Abdunsten des Lösungsmittels in kleinen, derben, farblosen Prismen vom Schmp. 174° ab.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 16.62. Gef. Cl 16.60.

Chlorphenylmethyloxycyclomethenyltriazan,

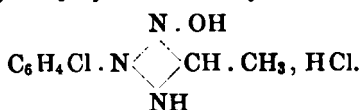


5 g des ursprünglichen Condensationsproducts wurden in die 5—6-fache Menge concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) eingetragen. Die Säure nahm die Substanz begierig auf und schied als-

bald einen in feinen, silberweissen Nadelchen krystallisirenden Körper ab. Derselbe wurde über Glaswolle abfiltrirt, in sehr stark verdünnter Salzsäure gelöst und mit ebenfalls stark verdünnter Sodalösung gefällt. Der so erhaltene Körper zeigt den Schmp. 131°. Er hat schwach basische Eigenschaften, ist löslich in verdünnten Säuren und hieraus durch Alkalien fällbar. In Alkohol, Aether, Benzol ist er leicht löslich, in Wasser unlöslich.

$C_8H_{10}N_3OCl$. Ber. C 48.12, H 5.01, N 21.05, Cl 17.80.
Gef. » 48.28, » 5.16, » 21.24, » 17.40.

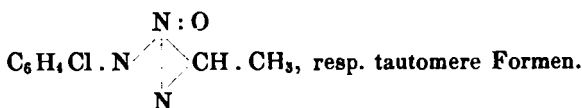
Chlorphenylmethyloxy cyclo methenyl triazan chlorhydrat,



Wie die entsprechende chlorfreie Base, bildet auch die vorstehend beschriebene chlorhaltige Base ein salzsaures Salz. Es ist dies der sich beim Eintragen des ursprünglichen Condensationsproducts in concentrirte Salzsäure ausscheidende Körper. Durch Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mittels Wasser erhält man ihn in schönen, schwach rosa schimmernden Nadeln vom Schmp. 174°.

$C_8H_{11}N_3OCl_2$. Ber. Cl 30.08. Gef. Cl 29.2.

Chlorphenyläthylidenoxycyclotriazan,



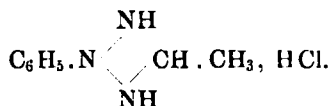
Die vorstehend beschriebene, chlorhaltige Base zeigt beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder beim Kochen mit Wasser genau dasselbe Verhalten wie die erwähnte chlorfreie Base. Auch sie geht in ein dem ursprünglichen chlorfreien Condensationsproduct ganz analoges chlorhaltiges Product über. Kocht man sie mit Wasser, so löst sie sich allmählich auf, die Lösung wird stark alkalisch und scheidet beim Erkalten einen in feinen, orangefarbenen Nadelchen krystallisirenden Körper ab, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen, centimeterlangen, dunkelorange-farbenen Nadeln erhalten wurde. Derselbe hat den Schmp. 189°, ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, verdünnten Alkalien, fast unlöslich in Wasser und giebt mit concentrirter Schwefelsäure intensive Färbungen. Durch Reduction lässt er sich in die Muttersubstanz zurückverwandeln.

$C_8H_8N_3ClO$. Ber. C 48.61, H 4.05, N 21.27, Cl 17.97.
Gef. » 49.31, 48.89, » 4.39, 4.15, » 21.24, » 17.40.

Durch Behandeln des Condensationsproducts mit Bromwasserstoffsäure entstehen zwei den Chlorproducten ganz analoge bromhaltige Substanzen:

1. $C_8H_{10}N_3OBr$. Schmp. 128° und 2. $C_8H_8N_3OBr$. Schmp. 195° .

Phenylmethyloxycyclomethenyltriazanchlorhydrat,



Das vorstehende Salz erhält man aus der beschriebenen sauerstoffhaltigen Base, dem Phenylmethyloxycyclomethenyltriazan, durch Reduction mittels Zinnchlorür.

Zu der Lösung von 18 g Base in 250 ccm Wasser und 60 g Salzsäure von 25 pCt. wurde eine concentrirte wässrige Lösung von 19 g Zinnchlorür hinzugefügt. Das Gemisch wurde langsam zum Sieden erhitzt und einige Minuten gekocht. Die Reactionsflüssigkeit wurde durch Eingiessen in gekühlte Kalilauge zersetzt und mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug wurde mit Salzsäure von 25 pCt. mehrfach durchgeschüttelt und die so erhaltene salzsaure Lösung zur Krystallisation eingedampft. Auf diese Weise wurde ein in schönen, seideglänzenden, feinen Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz einer Base erhalten, welches, über Natronkalk im Vacuum getrocknet, den Schmp. 140° zeigte.

Wasserfrei, bei 105° getrocknet, zeigte es den Schmp. 205° . Eine Krystallwasserbestimmung ergab:

Ber. für 1 Mol. H_2O : 9.21 pCt. H_2O ; gef. 8.93 pCt. H_2O .

$C_8H_{11}N_3HCl$. Ber. C 51.75, H 6.47, N 22.64, Cl 19.14.

Gef. » 52.32, » 6.89, » 22.32, » 19.17.

Die freie Base stellt ein zersetzliches Oel von stark basischen Eigenschaften dar. Die Salze derselben werden durch kaustische Alkalien, nicht aber durch Ammoniak zersetzt.

Phenyläthyltriazanchlorhydrat,



Zu dieser Base kann man sowohl durch Reduction des ursprünglichen Condensationsproducts, als auch der beiden beschriebenen Basen gelangen. Am besten stellt man zunächst durch Reduction mittels Schwefelammonium die erste, noch sauerstoffhaltige Base dar und reducirt diese weiter mit Zinnchlorür und Salzsäure.

4 g Phenylmethyloxycyclomethenyltriazan, in verdünnter Salzsäure gelöst, und 14 g Zinnchlorür, in Wasser gelöst, wurden 1 Stunde lang am Rückflusskühler zusammen gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in gekühlte Kalilauge eingetragen, mit Aether extrahirt und der

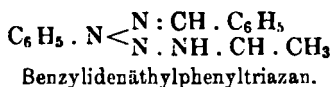
ätherischen Lösung wiederum die Base mittels Salzsäure von 25 pCt. entzogen. Hierbei schied sich bereits der grösste Theil des gleichzeitig gebildeten Phenylhydrazins als salzsaures Salz ab. Aus der salzsauren Lösung liess sich sodann durch fractionirte Krystallisation das salzsaure Salz einer Base gewinnen, welches in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 185° krystallisirte.

$C_8H_{13}N_3.HCl$. Ber. C 51.20, H 7.47, N 22.40, Cl 18.93.

Gef. » 51.46, » 6.55, » 22.26, » 18.06.

Die Base selbst stellt ein leicht zersetzliches Oel von stark basischen Eigenschaften dar, welches durch Kalihydrat, nicht aber durch Ammoniak aus seinen Salzen ausgeschieden wird. Mit verdünnten Mineralsäuren giebt es vorübergehend intensive rosa Färbungen.

Mit Benzaldehyd giebt die Base schon in der Kälte ein in schönen, schwach gelb gefärbten Nadelchen krystallisirendes Condensationsproduct vom Schmp. 163°, welches sich an der Luft ziegelroth färbt. Voraussichtlich kommt ihm die Formel zu:



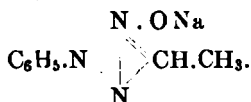
Phenyltriazanchlorhydrat, $C_6H_5.N < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}.HCl$ (?).

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, liess sich gelegentlich aus dem durch weitere Einwirkung von Schwefelammonium auf das ursprüngliche Condensationsproduct erhaltene Basengemisch durch Einwirkung von Salzsäure und fractionirte Krystallisation der hierdurch entstandenen salzsauren Salze, das salzsaure Salz einer Base isoliren, dessen Analyse zu der obigen Formel führt. Leider konnten die Bildungsbedingungen des neuen und interessanten Körpers noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Das in kleinen, schneeweissen Nadeln krystallisirende Salz zeigte den Schmp. 220°.

$C_6H_9N_3.HCl$. Ber. C 45.14, H 6.27, N 26.33, Cl 22.26.

Gef. » 44.51, » 6.08, » 25.10, » 22.90.

Phenyläthyloxycyclotriazannatrium,

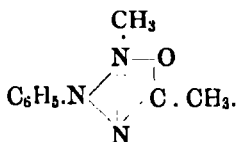


Zur Darstellung dieses Salzes löst man das ursprüngliche Condensationsproduct in wenig stark verdünnter Natronlauge oder absolutem Alkohol und fügt einen Ueberschuss von 30-procentiger Natronlauge hinzu. Die Flüssigkeit gesteht hierauf sofort zu einem Brei kleiner, hellgelber Krystallnadelchen. Dieselben sind sehr leicht lös-

lich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in heissem Aceton und fast unlöslich in kaltem Aceton. Aus diesem Lösungsmittel mkrystallisirt, stellen sie feine, gelbe Nadelchen dar, welche, auf dem Platinblech erhitzt, unter lebhafter Feuererscheinung verpuffen.

$C_8H_8N_3ONa$. Ber. Na 12.98. Gef. Na 12.48.

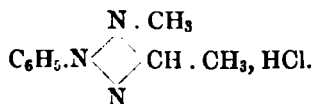
Phenyläthylidenoxymethylcyclotriazan,



Das oben beschriebene Natriumsalz wurde in wässriger Lösung mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl etwa zehn Minuten lang am Rückflusskühler erwärmt. Alsbald trübte sich die Flüssigkeit und schied eine reichliche Menge dunkelrother Oeltröpfchen ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarrten. Der noch gelöst gebliebene Theil derselben fiel auf Zusatz von Natronlauge vollständig aus dem Reaktionsgemisch aus. Der so erhaltene Körper stellt den in der Ueberschrift bezeichneten Methyläther dar. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien. Mit conc. Schwefelsäure giebt er ganz ähnliche Färbungen wie das ursprüngliche Condensationsproduct. Aus kaltem Alkohol durch Wasser ausgefällt, erhält man ihn in schönen, dunkelorange-farbenen Nadelchen vom Schmp. 90^0 .

$C_9H_{11}N_3O$. Ber. C 61.02, H 6.21, N 23.73.
Gef. » 61.05, » 6.43, » 23.24.

Phenyldimethyloxy cyclomethenyltriazanchlorhydrat,



5 g des beschriebenen Methyläthers wurden in absolutem Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer alkoholischen Lösung von Zinnchlorür tropfenweise unter Umschütteln versetzt, bis Entfärbung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde in gekühlte Kalilauge eingetragen und letztere sodann mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug wurde mit Salzsäure durchgeschüttelt und die salzsaure Lösung, nachdem sie vorher durch Blutkohle entfärbt worden war, zur Krystallisation eingedampft. Die beim Erkalten ausgeschiedenen, kleinen, derben, schwach gelb gefärbten Nadelchen wurden in

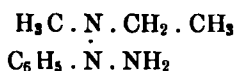
heissem, absolutem Alkohol aufgenommen, aus welchem Lösungsmittel der Körper beim Erkalten in kleinen, ausserordentlich stark lichtbrechenden Nadelchen auskrystallisirte.

Auf Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Vol. Aceton schied die Mutterlauge eine weitere Menge schöner Krystalle ab. Dieselben zeigten, bei 105° getrocknet, den Schmp. 281° . Sie sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich, fast unlöslich in Aceton und geben mit Benzaldehyd kein Condensationsproduct. Auf Zusatz von Kalihydrat zu ihrer wässrigen Lösung scheidet sich die freie Base als farbloses Oel ab, welches sich alsbald unter Zersetzung braun färbt.

$C_9H_{13}N_3 \cdot HCl$. Ber. C 54.14, H 7.02.

Gef. » 54.69, » 7.26.

Durch weitere Reduction des Aethers wurde eine Base erhalten, welche sich äusserst leicht mit Benzaldehyd condensirt und der voraussichtlich die Formel zukommt:



p-Tolylnitrosohydrazin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot NH_2$.

Dieser Körper wurde bereits von E. Fischer¹⁾ dargestellt, seine Analyse aber nicht veröffentlicht. In vorliegendem Falle wurde er auf folgende Weise erhalten:

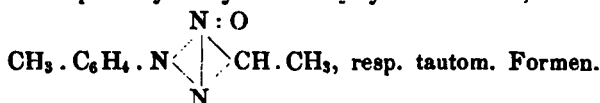
100 g *p*-Tolylbydrazinchlorhydrat wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, durch Zusatz von Eis auf 0° abgekühlt und mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit in concentrirter, wässriger Lösung versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich sofort und schied ein zu schwach gelb gefärbten Nadelchen erstarrendes Oel ab. Die Reaction ist in wenigen Minuten beendet. Die Krystalle, welche sich sehr schnell braun färbten, wurden abfiltrirt, abgepresst, aus kaltem Alkohol umkrystallisirt und so in farblosen, glänzenden Nadelchen erhalten, die den Schmp. 74° zeigten. Die so gereinigte Substanz liess sich in offenen Gefässen längere Zeit aufbewahren, ohne sich zu zersetzen. Der Körper giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Aus Benzol-Ligroïn krystallisirt er in feinen, centimeterlangen, farblosen Nadeln, welche sich schnell oberflächlich bräunen.

$C_7H_9N_3O$. Ber. C 55.62, H 5.96, N 27.81.

Gef. » 55.31, » 6.41, » 26.84, 27.35.

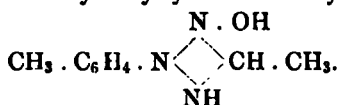
¹⁾ Diese Berichte 9, 890.

p-Tolyläthylidenoxycyclotriazan,

50 g Tolylnitrosohydrazin wurden, in verdünntem Alkohol gelöst, mit einer wässrigen Lösung von 25 g Aldehydammoniak versetzt und einige Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Als bald machte sich Ammoniakgeruch bemerkbar und aus dem braungefärbten Reaktionsgemisch schied sich nach Abdunsten des Alkohols ein in schönen, orangefarbenen Nadeln krystallisirender Körper ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde derselbe in prachtvollen, hellorangefarbenen, centimeterlangen, biegsamen Nadeln erhalten, die den Schmp. 135° zeigten. Die Ausbeute war gleich der theoretisch möglichen. Der neue Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sowie in verdünnten Alkalien, dagegen unlöslich in Wasser. Er zeigt dem beschriebenen homologen Körper ganz analoge Eigenschaften, giebt aber mit concentrirter Schwefelsäure weniger intensive Färbungen.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 61.02, H 6.21, N 23.73.

Gef. » 61.30, » 6.67, » 23.64.

p-Tolylmethyloxycyclomethenyltriazan,

10 g des vorstehend beschriebenen Condensationsproducts wurden in wässrigem, 10-procentigem Ammoniak gelöst und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Als bald trat Entfärbung und reichliche Ausscheidung farbloser Blättchen ein. Dieselben wurden abfiltrirt, in stark verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch Natriumcarbonat gefällt. Der so in schönen, silberweissen Blättchen erhaltene Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte sodann den Schmp. 122°. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 60.34, H 7.26, N 23.46.

Gef. » 60.48, » 7.66, » 23.06.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Organ. Laborat. der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.