

der Art des Erhitzen variirt. Der Körper erwies sich als Formoxim-nitrat von der Formel $(\text{CH}_2:\text{N} \cdot \text{OH})_2\text{HNO}_3$:

0.1881 g Sbst.: 0.1244 g CO_2 , 0.0840 g H_2O .

0.2024 g Sbst.: 0.1346 g CO_2 , 0.0933 g H_2O .

0.1002 g Sbst.: 25.2 ccm N (15°, 727 mm).

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$. Ber. C 18.18, H 5.05, N 28.28.

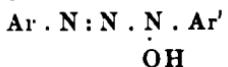
Gef. » 18.04, 18.13, » 4.96, 5.11, » 28.09.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

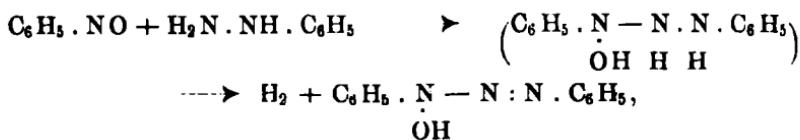
524. Eug. Bamberger und Armand Siegelmann: Ueber die Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymmetrisch alkylirte Arylhydrazine.

(Eingegangen am 11. December).

Aus Nitrosoarylen und monoarylirten Hydrazinbasen ($\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$) erhält man¹⁾ statt der zu erwartenden Azoamide²⁾ (Diazoidoverbindungen) Azohydroxyamide von der Structur



Letztere sind wahrscheinlich als Dehydrogenisirungsproducte primär entstehender Hydrazokörper zu betrachten, welche durch aldolartige Aneinanderlagerung des Nitrosoaryls und der Hydrazinbase erzeugt werden:



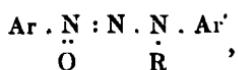
als starke Reductionsmittel aber leicht zwei Wasserstoffatome für accessorische Processe hergeben und aus diesem Grunde nicht als solche fixirt werden können.

In dieser Auffassungsweise des Reactionsverlaufs werden wir durch die Ergebnisse der nachfolgend mitgetheilten Studien über die Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymmetrisch substituirte Hydrazine vom Typus $\frac{\text{Ar}}{\text{R}} > \text{N} \cdot \text{NH}_2$ bestärkt. Man gelangt nämlich durch ge-

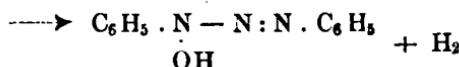
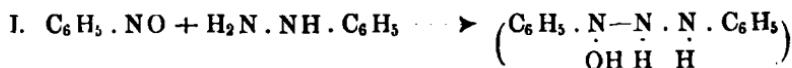
¹⁾ Diese Berichte 29, 103. In der Dissertation von Büsdorf (Köln 1896) sind verschiedene Beispiele dieser Reaction ausführlich erörtert. Näheres darüber wird später in einer zusammenfassenden Abhandlung mitgetheilt

²⁾ Bezüglich der Bezeichnung der Diazoamidokörper als »Azoamide« s. diese Berichte 30, 2283.

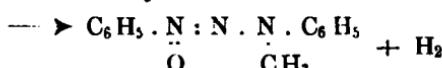
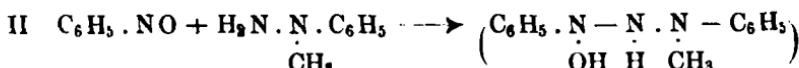
eignete Combination beider Körperklassen zu einem neuen Verbindungstypus



welcher Oxyde der bekannten Diazoamidokörper (Azoamide) darstellt und dessen Vertreter daher als Azoamidoxyde (Diazoamidoxyde) bezeichnet werden sollen¹⁾. Als Vorläufer derselben tritt sehr wahrscheinlich auch hier ein Additionsproduct auf, welches sich auf dem Wege freiwilliger Dehydrogenisirung in jene eigenthümlichen Substanzen umwandelt. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, erscheinen die Reactionen zwischen Nitrosoarylen und den beiden Klassen von Arylhydrazinen (substituirten und nichtsubstituirten) als gleichartig verlaufende Processe:



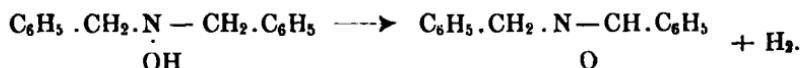
Phenylazohydroxyanilid.



Phenylazomethylanilid-Oxyd.

Es ist ohne Weiteres ersichtlich, dass nur das Additionsproduct I — in seiner Eigenschaft als Hydrazokörper — ein Azohydroxyamid liefern kann, während dasjenige der zweiten Gleichung unter Verlust einer Wasserstoffmolekel in das Oxyd eines Azoamides übergeht.

Die Oxydation des Additionsproductes II zum Azoamidoxyd ist übrigens ein Seitenstück zu der durch Behrend und Leuchs²⁾ bekannten gewordenen Umwandlung des β -Dibenzylhydroxylamins in Benzyl-isobenzaldoxim:

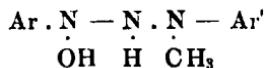


In dieser Analogie darf man wohl eine gewisse Berechtigung zur Annahme der in obigen Gleichungen figurirenden, hypothetischen Additionsproducte erblicken.

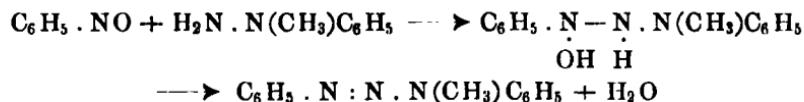
¹⁾ Es soll versucht werden, sie durch Oxydation der Azoamide darzustellen.

²⁾ Ann. d. Chem. 257, 223 und 263, 220.

Von vornherein hätte man erwarten sollen, dass ein Triazanderivat von der Formel



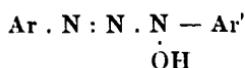
die Elemente des Wassers, nicht aber freien Wasserstoff abspaltet — mit anderen Worten, man konnte a priori eher an die Entstehung eines Azoamides als an diejenige eines Azoamidoxydes denken. Eine derartige Dehydratation:



ist auch tatsächlich von uns beobachtet worden; sie tritt aber gänzlich gegen den Dehydrogenisierungsprozess (Bildung des Azoamidoxys) zurück.

Wie in dem ersten, so werden auch in dem zweiten der durch die Gleichungen I und II illustrirten Processe die beiden Wasserstoffatome, welche aus dem hypothetischen Zwischenproduct ausscheiden, für Reductionsleistungen verbraucht. Man erhält daher aus Nitrosoarylen und asymmetrisch substituirten Arylhydrazinen neben Azoamidoxyden und Azoamiden eine Reihe von Nebenproducten: secundäre Arylamine, Ar . NH . R, Arylhydroxylamine, Ar . NH . OH, endlich auch die Producte der Einwirkung Letzterer auf Nitrosoaryle, Azoxyverbindungen¹⁾.

Die Constitutionsformel der Azohydroxamide



ist schon in einer früheren Notiz kurz erörtert worden: sie ergibt sich aus den chemischen Eigenschaften dieser Körper, aus der Natur ihrer Spaltungsprodukte und aus der Synthese.

Die Structur der Azoamidoxyde kann aus ihrer Entstehungsweise und aus ihrem Verhalten gegen Reduktionsmittel (s. unten) erschlossen.

werden; mit beiden ist nur das Symbol $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N} <_{\text{O}}^{\text{R}} \text{Ar}'$ verein-

¹⁾ Welche von diesen Nebenproducten im einzelnen Falle entstehen, hängt natürlich ganz von der Versuchsanordnung (vor allen Dingen vom Mengenverhältniss der mit einander reagirenden Stoffe) ab; wir sind übrigens über diese Frage, da sie von untergeordnetem Interesse ist, ziemlich oberflächlich hinweggegangen.

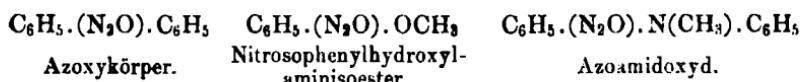
bar, welches andeutet, dass die Bindungsart des Sauerstoffatoms unbekannt ist. Zwischen den Formeln



ist eine Entscheidung zur Zeit unmöglich; die in dieser Mittheilung durchgeführte Bevorzugung der ersten ist daher willkürlich.

Bekanntlich stehen auch für das Azoxybenzol zwei Symbole zur Wahl, welche in Bezug auf die Verkettung des Sauerstoffatoms den obigen ganz analog sind.

Die Azoamidoxyde sind (wenn man von der in allen drei Fällen noch unbestimmten Function des Sauerstoffatoms absieht) Structuranaloga der längstbekannten Azoxykörper und der kürzlich beschriebenen¹⁾ Isoester der Nitrosoarylhydroxylamine:



Vielleicht deutet der Umstand, dass nur die letzte dieser drei Körperklassen die Liebermann'sche Färbung giebt, auf einen Unterschied in der Art der Sauerstoffbindung hin. Uebrigens ist die genannte Reaction auch beim Azoxyphenol ($\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O H}_2 : \text{N}_2\text{O}$) eigen, welches O. Fischer und Wacker aus Phenylhydrazin und Nitroso-phenol dargestellt haben²⁾.

Die bisher untersuchten Azoamidoxyde sind ausgezeichnet kry-stallisirende, gelb gefärbte, sehr beständige (zum Theil mit Dampf flüchtige) Substanzen von indifferentem Charakter gegenüber Säuren und Alkalien. Von den Azoamiden unterscheiden sie sich unter anderm dadurch, dass sie eisessigsaures Naphtylamin nicht röthen; Färbung tritt erst (als Folge der Reduction) ein, wenn man Zinkstaub hinzufügt; diese meist in der Kälte schon nach wenigen Secunden constatirbare Reaction eignet sich vortrefflich zum Nachweis winziger Quantitäten.

Man kann die Azoamidoxyde auch an der Liebermann'schen Reaction erkennen.

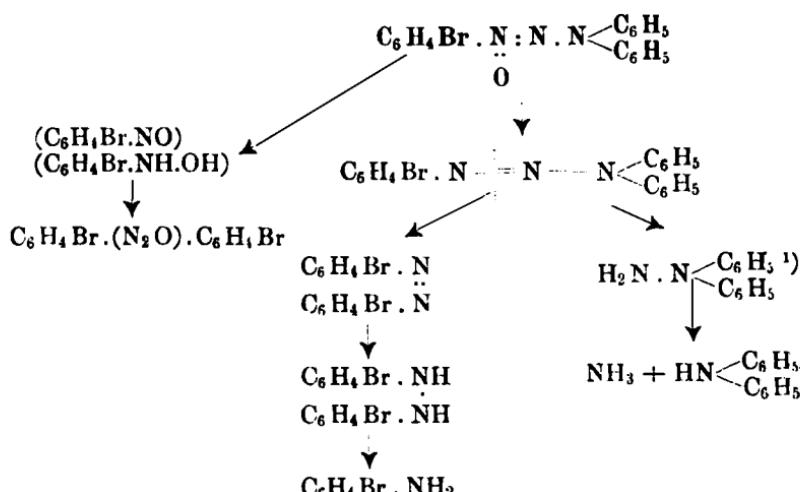
Durch Reduktionsmittel erhält man aus ihnen: Azoamide (Diazomimidokörper), primäre und secundäre Arylamine, Azo-, Azoxy-, Hydrazo-verbindungen, Hydrazine³⁾ und Ammoniak. Welche von diesen Sub-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2412; 30, 373 und 31, 576.

²⁾ Diese Berichte 21, 2616. Neuerdings habe ich auch eine »gemischte« (aliphatisch-aromatische) Azoxyverbindung mit Hrn. Grob dargestellt, welche die Liebermann'sche Reaction in typischer Weise zeigt. Näheres später.

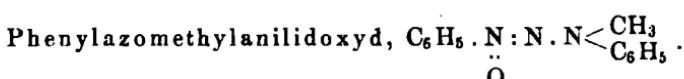
³⁾ Da in Eisessiglösung reducirt wurde, in Form der Acetylverbindung.

stanzen in jedem einzelnen Fall entstehen, hängt von der Natur des Untersuchungsobjects und von dem Reductionsverfahren ab. Zur Illustration seien die bei der Behandlung des Parabromphenylazodiphenylamid-Oxyds mit Zink und Eisessig von uns isolirten Substanzen in einem Diagramm zusammengestellt:



Das Dibromazoxybenzol ist ohne Zweifel ein secundäres Reductionsproduct, welches aus der wechselseitigen Einwirkung zweier primärer, nicht isolirter und deshalb durch Klammern kenntlich gemachter Spaltungsstücke — des Bromnitrosobenzols und des Bromphenylhydroxylamins — hervorgeht.

Nitrosobenzol und α-Methylphenylhydrazin¹⁾.

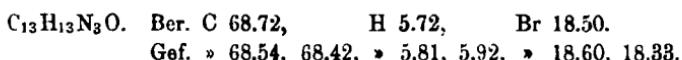


Als Nebenproducte wurden isolirt Phenylazomethylanilid und Monomethylanilin.

Phenylazomethylanilidoxyd krystallisiert in glänzenden, schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 72°, welche sich leicht in Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform, schwer in kaltem Petroläther und kaum in Wasser lösen. Es ist unzersetzt — wenn auch langsam — mit Dampf flüchtig und gibt mit eisessigsaurer Naphtylamin

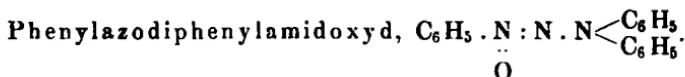
¹⁾ Dieser Versuch wurde von mir zuerst gemeinsam mit Hrn. Büsdorf ausgeführt und dann in grösserem Maassstab von uns wiederholt. Vgl. die Dissertation von Büsdorf, Köln 1896.
Bamberger.

die typische Azoamidreaction erst nach Hinzufügung von wenig Zinkstaub.



Zink und Eisessig zerlegen die alkoholische Lösung in Phenylazomethylanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Anilin, Methylanilin, Ammoniak und möglicher Weise asymmetrisches Methylphenylhydrazin; zugleich scheinen auch Spuren von Phenyl diazoniumacetat aufzutreten. Die Reduction zu Phenylazomethylanilid lässt sich am elegantesten in ätherischer Lösung durch Zusatz von Aluminiumamalgam und wenig Wasser bewerkstelligen.

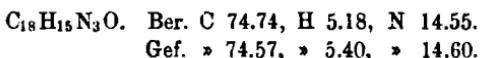
Nitrosobenzol und asymmetr. Diphenylhydrazin.



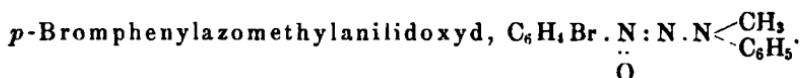
Als Nebenproducte treten auf Phenylhydroxylamin und wahrscheinlich Diphenylamin; Letzteres wurde indess nicht unzweifelhaft nachgewiesen.

Phenylazodiphenylamidoxyd bildet glänzende, büschelförmig gruppierte, schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 128.5—129°, welche sich leicht in kaltem Aether, Chloroform oder Aceton, leicht auch in kochendem Alkohol und Ligroin lösen; letztere beiden setzen die gelöste Substanz zum grossen Theil beim Erkalten in prächtig krystallisirter Form wieder ab.

Die eisessigsäure, mit α -Naphtylamin versetzte Lösung röthet sich auf Zusatz von etwas Zinkstaub nach kurzem Stehen, bei gelindem Erwärmen sofort.



p-Bromnitrosobenzol und asymmetr. Methylphenylhydrazin.



Nebenproducte: Parabromphenylazomethylanilid, *p,p*-Dibromazoxybenzol und (?) Methylanilin. Die Azoxyverbindung verdankt ihre Entstehung offenbar der Einwirkung von (reduktiv erzeugtem) Bromphenylhydroxylamin auf Bromnitrosobenzol.

p-Bromphenylazomethylanidoxyd stellt messinggelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 77—78° dar, welche sich in den üblichen organischen Solventien leicht, schwierig in kaltem Petroläther lösen.

Wenig Zinkstaub bewirkt bei Gegenwart von Eisessig und α -Naphtylamin intensive Röthung.

$C_{13}H_{14}N_3OBr$. Ber. C 50.98, H 3.95, N 13.73.

Gef. » 50.83, 50.69, » 4.40, 3.72, » 13.46.

Zink und Eisessig zerlegen das Oxyd in *p*-Bromphenylazomethyl-anilid, *p,p*-Dibromazobenzol, *p*-Bromanilin, Methylanilin und Ammoniak. Ob der Azokörper als primäres Reductionsproduct oder aber secundär beim Zusammentreffen von Bromanilin und Bromnitroso-benzol entsteht, ist nicht zu entscheiden; Erstes ist wohl wahrscheinlicher.

p-Bromnitrosobenzol und asymmetr. Diphenylhydrazin.

p-Bromphenylazodiphenylamidoxyd, $C_6H_4Br \cdot \overset{..}{N} \cdot N \begin{cases} C_6H_5 \\ O \end{cases} C_6H_5$.

Nebenprodukte: *p*-Bromphenylhydroxylamin und *p,p*-Dibrom-azoxybenzol; Letzteres durch Einwirkung des Hydroxylamins auf Bromnitrosobenzol entstehend.

Das Azoamidoxyd krystallisiert in glasglänzenden, goldgelben, bei 119—120° schmelzenden Nadeln, welche sich unschwer in kaltem Chloroform oder Aceton, in Alkohol, Eisessig und Ligroin erst beim Erwärmen leicht auflösen. Die öfter erwähnte Naphtylamin-Zink-Reaktion tritt bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, bei schwachem Erwärmen sofort ein.

$C_{18}H_{14}N_3OBr$. Ber. C 58.69, H 3.80, N 11.41.

Gef. » 58.35, » 4.18, » 11.24.

Ein unter Anwendung von Zinkstaub und Eisessig durchgeführter Reductionsversuch ergab:

p-Bromphenylazodiphenylamid, *p,p*-Dibromazobenzol, *p,p*-Dibrom-hydrazobenzol, *p,p*-Dibromazoxybenzol, acetylirtes Diphenylhydrazin, Diphenylamin, *p*-Bromanilin, Ammoniak und möglicher Weise geringe Mengen von *p*-Bromphenylhydrazin.

Die Einzelheiten dieser Untersuchung — schon seit längerer Zeit in der Dissertation von A. Stiegelmann¹⁾ niedergelegt — werden später an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium d. eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Strassburg 1896.