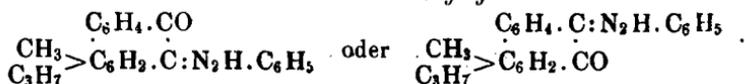


## Retenchinon und Phenylhydrazin.



1 g in wenig Aether suspendirtes Retenchinon wurde auf einmal mit 1 g Phenylhydrazin versetzt. Das Chinon löst sich beim Umschütteln bald unter Gas- und Ammoniak-Entwicklung auf. Wenn die Reaction nachgelassen hat, wird der Aether entfernt und der Rückstand eine Stunde auf 130–140° erhitzt, wobei weitere Ammoniakabspaltung, sowie Bildung von Wasser und Benzol zu beobachten ist; das Benzol wurde als *m*-Dinitroderivat (Schmp. 90°) identificirt. Das braune, etwas schmierige Reactionsproduct wird mit einigen ccm Alkohol aufgeköcht, abgesaugt (0.3–0.5 g) und aus kochendem Ligroin oder einem Gemisch gleicher Theile Benzol und Alkohol umkrystallirt.

Haarfeine, leuchtend orangerotbe, stark verfilzte Nadeln von schwachem Metallschimmer (aus Ligroin). Schmp. 159.5–160.5°. Leicht löslich in kochendem Ligroin, Benzol, Aceton, Eisessig, Aether, spielend in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol.

0.1681 g Sbst.: 0.4998 g CO<sub>2</sub>, 0.0953 g H<sub>2</sub>O. — 0.1226 g Sbst.: 9.2 ccm N (22°, 725 mm). — 0.201 g Sbst.: 15.3 ccm N (25°, 724 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 81.36, H 6.21, N 7.91.

Gef. » 81.09, » 6.29, » 8.10, 8.06.

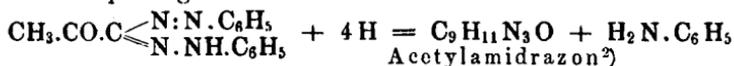
Wir haben uns vergeblich bemüht, neben dem Hydrazon das auf Grund der Ammoniak- und Benzol-Bildung erwartete »Retenoxazin« aufzufinden.

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

## 82. Eug. Bamberger und Jac. Grob: Ueber das Acetylamidrazon.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Unter diesem Namen ist vor längerer Zeit von Bamberger und Lorenzen<sup>1)</sup> ein aus Formazylmethylketon als Product »normaler« Azospaltung

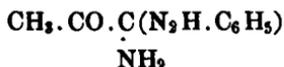


zugleich mit Anilin entstehendes, basisches Reductionsproduct be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3541 [1892] und bes. Bamberger u. de Gruyter, diese Berichte 26, 2783 [1893] und Jagersbacher, diese Berichte 28, 1283 [1895].

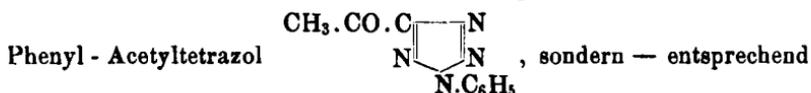
<sup>2)</sup> Pinner, welcher die Körperklasse, zu der das Acetylamidrazon gehört, entdeckt hat, nennt sie »Hydrazidine«, vgl. diese Berichte 27, 3273 [1894] und 28, 1283 [1895].

schrieben worden, welchem nach Ausweis der in der Fussnote citirten Mittheilungen die Formel

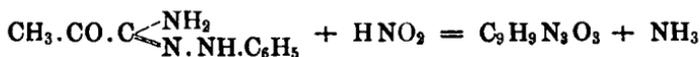


zuzuweisen ist. Die bisherige Begründung derselben liess indess eines vermissen: den directen experimentellen Nachweis, dass das Acetylamidrazon in der That ein Abkömmling der Brenztraubensäure ist. Wir haben diese Lücke auf folgende eigenartige Weise ausgefüllt:

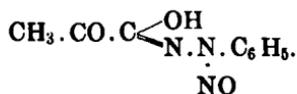
Ueberlässt man eine mineralsaure Lösung des Acetylamidrazons der Einwirkung salpetriger Säure, so entsteht nicht etwa, wie man auf Grund der Bladin'schen Untersuchungen erwarten sollte, ein



der Gleichung

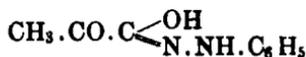


neben einer Molekel Ammoniak (deren Menge titrimetrisch bestimmt wurde) eine äusserst leicht zersetzliche, nicht nur in Aetzlaugen, sondern auch in Soda und Ammoniak lösliche Säure, welche sich durch die Fähigkeit zur Liebermann'schen Reaction und durch die ausgesprochene Neigung, unter den verschiedensten Umständen salpetrige Säure abzuspalten, als Nitrosamin charakterisirt. Die Annahme, dass das Nitrosylradical in Form der Atomgruppe  $\cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{NO} \\ \diagdown \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array}$  vorliegt, wird durch die Beobachtung nahe gelegt, dass die Säure  $\text{C}_9 \text{H}_9 \text{N}_3 \text{O}_3$  auf dem Wege intramolekularer Oxydation (unter der Einwirkung von Mineralsäuren) Nitrosobenzol zu liefern vermag!). Von ihren drei Sauerstoffatomen functionirt eines als Carbonylsauerstoff, denn man erhält mit Hülfe von Arylhydrazinen mit grösster Leichtigkeit Hydrazone. Das letzte Sauerstoffatom liegt in Form von Hydroxyl vor, wie die ausgesprochene Acidität des Körpers  $\text{C}_9 \text{H}_9 \text{N}_3 \text{O}_3$  beweist. Mit Natriumamalgam behandelt, liefert er Ammoniak, Phenylhydrazin und Anilin. Combinirt man alle diese Thatsachen mit seinen Entstehungsbedingungen zu einer Constitutionsformel, so ergibt sich die folgende:



!) Bisher haben sich nur Substanzen, welche die Atomgruppe  $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{NO} \\ \diagdown \end{array}$  enthalten, durch Säuren in Nitrosobenzol verwandeln lassen.

Dies Symbol stellt das Nitrosamin einer Säure



dar, welche sich vermuthlich aus Brenztraubensäureester und Phenylhydrazin wird darstellen lassen; wir bezeichnen sie als Brenztraubensäurephenylhydrazid, denn sie ist nichts anderes als die tautomere Form dieser noch unbekanntem Substanz.

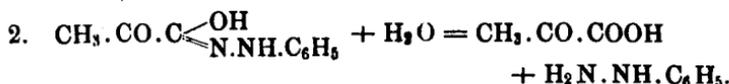
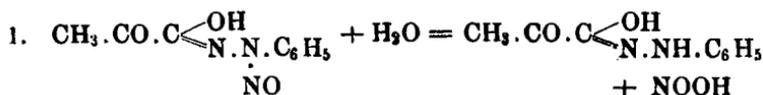
Bestimmend für uns, das Reactionsproduct  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$  als Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazid,



anzusprechen, ist ausser den oben angeführten Thatsachen (Nitrosamincharakter, Anwesenheit von Hydroxyl und Carbonyl etc.) vor Allem sein Verhalten gegen Salzsäure. Erwärmt man es nämlich mit dieser, so verwandelt es sich unter Entwicklung von Strömen nitrosen Gase in das bekannte Phenylhydrazon der Brenztraubensäure. Offenbar wird es durch die Salzsäure zunächst denitrosirt zum Hydrazid der Brenztraubensäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , und

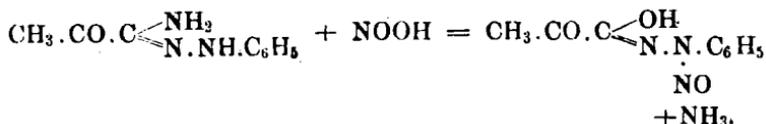
dieses lagert sich dann in das beständigere Hydrazon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{N}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

um — eine Isomerisation, welche man selbstverständlich auf die Aufeinanderfolge zweier Theilvorgänge — Hydrolyse zu Brenztraubensäure und Phenylhydrazin und Vereinigung beider — zurückführen kann:

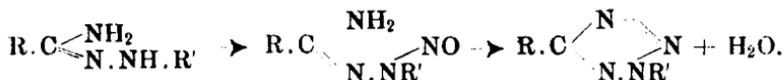


Neben den drei Hauptproducten der Salzsäurereaction (Brenztraubensäure, Phenylhydrazin, salpetrige Säure) findet sich in geringer Menge eine Reihe accessorischer Substanzen vor: Diazobenzolchlorid, Phenol, Anilin, Nitrosobenzol und ein neutrales, dampfflüchtiges Oel, welches vermuthlich Diazobenzolimid ist, resp. enthält. Das Diazoniumsalz verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenylhydrazin (und auch auf Anilin), und das eventuell gebildete Diazobenzolimid mag als Zersetzungsproduct primär abgespaltenen Nitrosophenylhydrazins,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , zu betrachten sein.

Nachdem die Structur des aus Acetylamidrazon und salpetriger Säure sich bildenden Körpers als diejenige eines Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazids festgestellt ist, lässt sich auch seine Entatehungsweise formuliren:

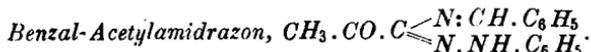


Die mit der Nitrosirung Hand in Hand gehende Hydrolyse macht es begreiflich, warum in diesem Fall aus dem Amidrazon kein Tetrazolkörper erzeugt wird. Zugleich weisen unsere Beobachtungen auf die Möglichkeit hin, dass der Uebergang von Hydrazidinen (Amidrazonen) in Tetrazolverbindungen nicht, wie wohl meist<sup>1)</sup> angenommen wird, durch die Zwischenstufe der Diazokörper, sondern über die Nitrosamine führt:



#### Experimenteller Theil.

Zum Beweis, dass das Acetylamidrazon eine primäre Aminbase ist, haben wir — in Ergänzung früherer Mittheilungen — zunächst festgestellt, dass sich dasselbe in äquimolekularem Verhältniss mit Aldehyden zu Schiff'schen Basen condensirt, welche im Gegensatz zur Stammsubstanz von Mineralsäuren nicht aufgenommen werden.



Das Gemisch von 2 g Acetylamidrazon und der gleichen Menge Benzaldehyd verflüssigt sich, wenn es auf dem Wasserbad erwärmt wird, allmählich unter Bildung von Wassertröpfchen, um bei längerem Erhitzen zu einem Krystallkuchen zu erstarren. Man verreibt denselben mit wenig Alkohol, saugt ab und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Sprit um, aus welchem beim Erkalten langsam, aber reichlich, stark lichtbrechende, orangerothe, diamantglänzende Prismen anschiessen: Schmp. 159 — 159.5<sup>0</sup> (corr.) (bei 156<sup>0</sup> beginnendes Erweichen). Löslichkeit:

Alkohol heiss ziemlich leicht, kalt schwer — Chloroform kalt leicht, heiss spielend — Aether mässig leicht — Petroläther sehr schwer.

Ligroin kochend ziemlich leicht, kalt schwer.

<sup>1)</sup> s. Bladin, diese Berichte 18, 1550 [1885]; Pinner, diese Berichte 27, 994 [1894].

0.1629 g Sbst.: 0.4312 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O. — 0.1560 g Sbst.: 0.413 g CO<sub>2</sub>, 0.0836 g H<sub>2</sub>O. — 0.096 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 719 mm).

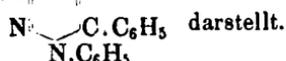
C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 72.45, H 5.66, N 15.84.

Gef. » 72.19, 72.22, » 5.84, 5.95, » 16.34.

Erhitzt man die Benzalverbindung mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure (1:1), so entwickelt sich intensiver Geruch nach Benzaldehyd. Diese Thatsache und das Analysenresultat zeigen, dass der vorliegende Körper (woran man nach Bladin's Erfahrungen<sup>1)</sup> hätte



denken können) kein Triazolderivat



*Methylen-Acetylamidrazon*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ .

Eine heiss gesättigte, alkoholische Lösung von 5 g Acetylamidrazon wird anderthalb Stunden mit 2.1 g 40-procentigen Formalins auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisiren (2.3 g) orangegefärbte, glänzende Nadeln, aus deren Mutterlauge sich weitere, mit Ausgangsmaterial vermischte Parthien erhalten lassen. Zur Entfernung des Letzteren laugt man das Reactionsproduct in der Kälte mit verdünnter Salzsäure aus. Der Rückstand wird aus kochendem Ligroin umkrystallisirt.

Gelbe, bei 136—136.5° schmelzende Nadeln, spielend in Benzol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Aether und Alkohol und äusserst schwer in heissem Wasser löslich.

0.1543 g Sbst.: 0.3603 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O. — 0.1495 g Sbst.: 0.3471 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O. — 0.0994 g Sbst.: 20.4 ccm N (17.5°, 722 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 63.49, H 5.82, N 22.22.

Gef. » 63.68, 63.32, » 5.98, 5.88, » 22.40.

Krystallisirt man die aus Ligroin anschliessenden, constant bei 136—136.5° schmelzenden Nadeln aus Alkohol um, so steigt der Schmelzpunkt der nur spärlich und mit hellgelber Farbe ausfallenden Substanz auf 180—190° (ganz unscharf); auch Umlösen aus Aceton und Wasser erhöht den Schmelzpunkt. Alle diese Solventien scheinen zersetzend einzuwirken. Uebrigens machen wir unsere Angaben über die Methylenverbindung mit allen Vorbehalt, da die eigenthümlichen Schmelzpunktsverhältnisse eine eingehendere Untersuchung wünschenswerth erscheinen lassen.

*Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ .

Um diese sehr zersetzliche Säure in befriedigender Ausbeute und in reinem Zustand zu erhalten, ist die Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen erforderlich; wir können die folgenden empfehlen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 796 [1889].

Die auf 0° abgekühlte Lösung von 1.5 g ganz reinem Acetylamidrazon in 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter Säure + 4 Vol. Wasser) wird mit einer eiskalten Lösung von 0.58 g (fast 1 Mol.) Natriumnitrit in 15—20 ccm Wasser tropfenweise unter fleissigem Umrühren versetzt. Nach beendigtem Mischen scheiden sich bald gelblich-braune, schnell krystallinisch werdende Flocken und kurz darauf ein reichlicher, schwerer Krystallniederschlag ab. Man lässt 30—40 Minuten in Eis stehen, saugt ab, wäscht mit Eiswasser nach und trocknet das schwach bräunliche oder röthlich-gelbe Präparat im Exsiccator über Schwefelsäure. Bei richtig geleiteter Operation findet weder Gasentwicklung noch Harzbildung statt; sollte sich etwas Harz bemerkbar machen, so kann es — da es sogleich nach eben beendetem Nitritzusatz erscheint — durch möglichst rasche Filtration noch vor Absonderung der Nitrosaminkrystalle beseitigt werden.

Aus 1.5 g Acetylamidrazon erhält man 1.2 g der Letzteren; sie sind so rein, dass sie ohne Weiteres für weitere Verarbeitung benutzbar sind. Zum Zweck der Analyse wurden sie in möglichst wenig gekühltem Aether gelöst, wenn nöthig von etwas braunen Flöckchen abfiltrirt und mit ziemlich viel Petroläther ausgefällt. Beim Umkrystallisiren ist jede Erwärmung zu vermeiden.

Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazid bildet glasglänzende, völlig farblose (in der Regel aber etwas fleischfarbige) Nadeln, welche in einem auf 75° vorgeheizten Bad unter Bräunung und starkem Aufschäumen bei 85—85.5° schmelzen, aber schon bei etwa 78° erweichen; aus verdunstendem Aether erhält man sternförmig gruppirte, glashelle Prismen. Bei der grossen Zersetzlichkeit der Säure ist es nöthig, sie aus ihren Lösungen so schnell wie möglich zur Krystallisation zu bringen. Da sie sich auch in trockenem Zustand<sup>1)</sup> langsam zersetzt, so kann sie nicht bis zur Gewichtsconsanz getrocknet werden. Das Analysenmaterial wurde erst kurze Zeit an der Luft, dann 10 Stunden im Vacuum bei 0° aufbewahrt.

0.1515 g Sbst.: 0.2902 g CO<sub>2</sub>, 0.061 g H<sub>2</sub>O. — 0.1415 g Sbst.: 25.25 ccm N (15°, 728 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 52.17, H 4.35, N 20.29.

Gef. » 52.24, » 4.47, » 19.94.

Die Säure löst sich sehr schwer in Wasser, spielend in Aether, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit permanganatartiger Farbe auf. Ihre al-

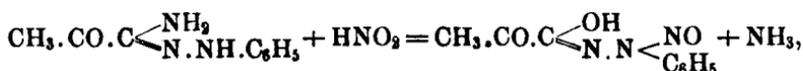
<sup>1)</sup> Die analysenreinen Krystalle nehmen schon in wenigen Tagen klebrige Beschaffenheit an; nach längerer Zeit wittern glänzende Schüppchen aus der inzwischen braun gewordenen Masse aus.

kalische Lösung ist äusserst empfindlich gegen Oxydationsmittel und wird z. B. von Permanganat, Hydroperoxyd, Ferricyankalium momentan oxydirt. Aus Fehling's Lösung scheidet sie beim Kochen Kupferoxydul aus.

Die wässrig-alkoholische Lösung röthet Lakmus; dem entsprechend löst sich das Hydrazid leicht in Alkalien — einschliesslich Soda und Ammoniak — auf und ist durch baldigen Säurezusatz als glänzend krystallinisches Krystallpulver wieder fällbar. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich aber ziemlich schnell, besonders beim Erwärmen. Vermischt man die (durch unzureichende Mengen Ammoniak hergestellte) ganz schwach alkalisch reagirende Lösung des Ammoniumsalzes mit Quecksilber- oder Blei-Lösung, so fällt ein voluminöser, im ersten Fall weisser, im zweiten Fall gelblicher Niederschlag aus; beide Salze zersetzen sich beim Erwärmen. Noch viel veränderlicher ist das als dicker Niederschlag auftretende Silbersalz; so lange es feucht ist, bewahrt es seine schneeweisse Farbe; auf Thon gestrichen, dunkelt es aber schnell, um nach einer halben Stunde (auch bei Lichtabschluss) ganz schwarz zu werden. Seine ammoniakalische Lösung scheidet beim Erhitzen unter Gasentwicklung Silber ab; die wässrige Suspension liefert beim Erwärmen einen Metallspiegel.

Alle Versuche, Ester der Hydrazidsäure aus ihren Metallsalzen in reinem Zustand darzustellen, waren erfolglos.

Zum Zweck des Nachweises, dass aus Acetylamidrazon und salpetriger Säure, neben dem Nitrosamin, eine Molekel Ammoniak erzeugt wird:

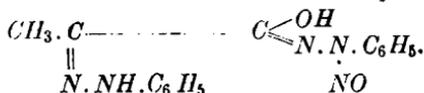


wurde die Nitrosirung unter Anwendung analysenreinen Amidrazons wiederholt und das Filtrat der nach  $\frac{3}{4}$  Stunden abgesaugten Hydrazonsäure nach dem Zusatz ammoniakfreier Natronlauge bis auf etwa  $\frac{1}{3}$  seines Volumens abdestillirt; besondere Versuche überzeugten uns, dass die Hydrazidsäure (ein geringer Theil derselben bleibt ja unvermeidlicher Weise gelöst) bei der Einwirkung von Alkalien keine mit Dampf flüchtigen Stoffe alkalischer Natur erzeugt; ihre geringen Zersetzungsproducte waren daher ohne Einfluss auf das Resultat.

Das Ammoniak wurde in  $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure aufgefangen und der Ueberschuss der Säure mit äquivalentem Barytwasser zurücktitrirt. Indicator: Rosolsäure oder empfindliches Lakmuspapier (Tüpfeln). In drei Versuchen wurde erhalten aus:

Acetylamidrazon	0.4417 g.	Ammoniak	0.0445 g	. .	10.07 pCt.	
»	0.6156 »	»	0.0609 »	. .	9.88 »	Ber. 9.60 pCt
»	0.7401 »	»	0.0740 »	. .	9.99 »	

*Phenylhydrazon des Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazids,*



Versetzt man die concentrirte alkoholische, mit wenig Wasser verdünnte Lösung der Hydrazidsäure (1.5 g) mit Phenylhydrazin (0.78 g), so trübt sie sich nach wenigen Minuten, um nach kurzer Zeit weisse, glänzende Nadeln des fast reinen Hydrazons (1.1 g) auszuscheiden; die Mutterlaugen der nach halbstündigem Stehen abgessaugten Krystalle ergeben beim Anspritzen mit Wasser weitere, aber unreinere Parthien. Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz in wenig kaltem Chloroform gelöst und mit Petroläther bis zur beginnenden Krystallisation verdünnt.

Schwach strohgelbe, fast weisse, seideglänzende Nadeln, deren sehr vom Tempo des Erhitzens abhängiger Schmelzpunkt bei Anwendung eines auf 110—115° vorgeheizten Bades bei 128—129° liegt. (Zersetzung und vorherige Bräunung.) Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, viel reichlicher in heissem, kaum in Wasser und Petroläther. Obwohl wesentlich haltbarer als die Stammsubstanz, kann auch das Hydrazon wegen spontaner (aber sehr langsam fortschreitender) Selbstzersetzung nicht zur Gewichtconstanz gebracht werden. Es wurde trockengepresst, eine Stunde an der Luft und 10 Stunden im Vacuumexsiccator belassen.

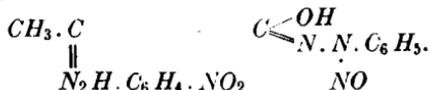
0.1698 g Sbst.: 0.373 g CO<sub>2</sub>, 0.799 g H<sub>2</sub>O. — 0.2042 g Sbst.: 0.4512 g CO<sub>2</sub>, 0.099 g H<sub>2</sub>O. — 0.196 g Sbst.: 39.3 ccm N (14°, 727.5 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 60.61, H 5.05, N 23.57.  
Gef. » 59.91, 60.26, » 5.23, 5.32, » 24.05.

Das Hydrazon löst sich — nicht ganz so leicht wie der Stammkörper — in Aetzlauge, etwas schwieriger in Ammoniak und wird wenn es nicht zu lange mit diesen Agentien in Berührung war, durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Vollkommen beständig und durch besonderes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet ist das

*Paranitrophenylhydrazon<sup>1)</sup> des Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazids,*



welches nach viertelstündigem Stehen in Form strahlig gruppirter, kurzer, brauner Krystalle (0.95 g) erscheint, wenn man 1.2 g der

<sup>1)</sup> Auf das schon früher (diese Berichte 32, 1806 [1899]) zum Nachweis und zur Abscheidung von Carbonylverbindungen empfohlene Paranitrophenylhydrazin sei hiermit nochmals für den besonderen Fall, dass es sich um leicht zersetzbare Untersuchungsobjecte handelt, besonders aufmerksam gemacht.

Nitrosaminsäure in eine möglichst concentrirte, alkoholische Lösung von 0.89 g *p*-Nitrophenylhydrazin einträgt; das im Vacuum etwas eingeeengte Filtrat liefert weitere 0.15 g.

Das Rohproduct ist fast analysenrein; wenn man es aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, so operire man schnell, da in der Hitze Zersetzung zu befürchten ist.

Prächtigt goldglänzende, stark irisirende, jodbleiähnliche Schuppen oder Blättchen, welche bei 147—148° (Bad 135°) unter Aufschäumen schmelzen und sich beliebig lange unzersetzt aufbewahren lassen. In Alkohol leicht, in kaltem Chloroform schwer, in Benzol wenig löslich.

0.1398 g Sbst.: 0.2708 g CO<sub>2</sub>, 0.0536 g H<sub>2</sub>O. — 0.0994 g Sbst.: 22.8 ccm N (21°, 721 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 52.63, H 4.09, N 24.56.

Gef. » 52.83, » 4.26, » 24.75.

Mit tief dunkelrother Farbe leicht in Aetzlaugen löslich und durch Säuren in Form voluminöser, hellgelber Flocken wieder fällbar; ziemlich leicht auch in Soda und Ammoniak löslich.

*Verhalten des Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazids gegen Säuren.*

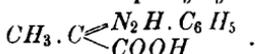
Ob man eine Mineralsäure oder Eisessig anwendet, auf alle Fälle lässt sich die Abspaltung von salpetriger Säure und Diazobenzol (bezw. auch Phenol) nachweisen. Hängt man über die kalte, essigsaure Lösung des Nitrosamins ein Jodkaliumstärkepapier, so wird es gebläut und die Flüssigkeit kuppelt nach kurzem Stehen mit  $\alpha$ -Naphtholat. Aehnlich verhält sich die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung; letztere wird bereits beim Alkalisiren schwach roth — eine Folge der Einwirkung des ziemlich rasch erzeugten Diazobenzols auf sein Zersetzungsproduct, das Phenol.

Zum genaueren Studium der Reaction wurden 20 g Nitrosobrenztraubensäurephenylhydrazid in Portionen von je 2 g mit je 50 ccm einfach normaler Salzsäure am absteigenden Kühler 10—15 Minuten lang der Dampfdestillation unterworfen; noch bevor der Siedepunkt erreicht ist, entweichen Ströme nitroser Gase, während die grösstenheils noch ungelöste Substanz stark aufschäumend auf der Oberfläche schwimmt und erst, wenn die ersten Tropfen destilliren und damit auch die Entwicklung des Stickstoffperoxyds beendet ist, bis auf etwas Harz in Lösung geht. Nachdem einige dunkelgefärbte Tropfen übergegangen sind, folgt ein grünes, im Kühler farblos erstarrendes Oel, durch diese Erscheinung und durch seinen Geruch unverkennbar als *Nitrosobenzol* gekennzeichnet; es tritt so vorübergehend auf, dass es besonderer Aufmerksamkeit bedarf, um nicht übersehen zu werden; ihm folgt sehr rasch ein gelbliches, nach Diazobenzolimid riechendes Oel. Destillat = A.

Nach viertelstündigem Dampfdurchleiten filtrirt man den ursprünglich dunkel-braunrothen, inzwischen aber hellgelb gewordenen, heissen

Kolbeninhalt von reichlichen Mengen braunen Harzes ab; das Filtrat scheidet im Verlauf mehrstündigen Stehens ein gelbes Krystallpulver (2.3 g) aus, welches man absaugt; die Mutterlauge wird nochmals  $\frac{3}{4}$  Stunden mit Dampf behandelt (Destillat B) und aus dem Rückstand nach gleichartiger Behandlungsweise weitere 2 g der nämlichen Krystalle erhalten. Durch Auskochen der jedesmaligen Harzabscheidung mit Ammoniak und Ansäuern, vor Allem aber durch Ausäthern der sauren Mutterlauge, lässt sich eine dritte Parthie im Gewicht von 0.7 g isoliren, sodass die Gesamtausbeute an der unflüchtigen Substanz aus 20 g Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazid sich auf etwa 5 g beläuft.

*Brenztraubensäurephenylhydrazon,*



Aus erkaltendem Alkohol krystallisirt es in glitzernden, weissen Nadeln, welche sich leicht in Alkalien lösen, durch Säure wieder abgeschieden werden, bei 186° (Bad auf 160° vorgeheizt) unter Aufschäumen schmelzen und bei kurzem Kochen mit Salzsäure unter Abscheidung von Phenylhydrazin zerlegt werden. Das dadurch als Phenylhydrazon der Brenztraubensäure charakterisirte Einwirkungsproduct wurde durch directen Vergleich mit einem Controllpräparat und durch die folgende Analyse identificirt.

0.1872 g Sbst.: 0.4174 g CO<sub>2</sub>, 0.1014 g H<sub>2</sub>O. — 0.1730 g Sbst.: 25.4 ccm N (23°, 725 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73.

Gef. » 60.79, » 6.00, » 15.73.

Zur Abscheidung der basischen Reactionsproducte wurde das saure Filtrat des Brenztraubensäurephenylhydrazons, nachdem die letzten Reste dieses Körpers durch Ausäthern entfernt waren, alkalisirt und mit Aether ausgeschüttelt; in dem harzreichen Extract liess sich aber nur Anilin mit Sicherheit nachweisen. Die wässrig-saure Schicht enthält Ammoniak und vielleicht geringe Mengen Hydroxylamin (?).

Die Destillate A und C enthalten ausser Phenol ein bei der Reduction Anilin lieferndes Oel von neutralem Charakter — vermuthlich Diazobenzolimid (wenig) —, ferner sehr geringe Mengen einer nicht aus alkalischer, wohl aber aus mineralsaurer Lösung mit Dampf abtreibbaren Substanz, die aus erkaltendem Lignoïn in sternartig gruppirten, goldgelben, bei 130° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sich in Laugen (einschliesslich Soda und Ammoniak) mit tiefrother Farbe löst und beim Ansäuern wieder ausfällt.

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