

## VI. Benzoylformaldehyd-paranitrophenylhydrazone,



ist nur in einer Form beobachtet worden. Zu seiner Darstellung combinirt man *p*-Nitrophenyldiazoniumacetat mit Benzoylessigsäure in der bei den Isomeren angegebenen Weise. Aus 5 g Benzoylessigester entstanden 3.5 g Rohproduct vom Schmp. 194°; nach mehrmaliger Krystallisation aus heissem Xylol (Thierkohle) war es rein.

Atlasglänzende, schwefelgelbe, stark verfilzte Blättchen von violettem Oberflächenschimmer. Schmp. 199—200°, bei langsamem Erhitzen 1° niedriger. Concentrierte Schwefelsäure löst mit orangefrother Farbe.

0.2044 g Sbst.: 0.4674 g CO<sub>2</sub>, 0.0779 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 62.45, H 4.10.

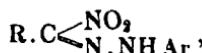
Gef. • 62.36, • 4.24.

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

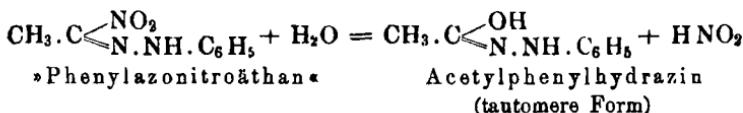
## 309. Eug. Bamberger und Jac. Grob: Zur Kenntniss des Benzaldehydphenylhydrazons.

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

Der Eine von uns hat bei früherer Gelegenheit<sup>1)</sup> die Gründe entwickelt, welche ihn veranlassten, die von V. Meyer entdeckten Producte der Einwirkung von Diazokörpern auf Nitroparaffine, die sogenannten »Arylazonitroparaffine«, als Nitroaldehydrazone,



zu betrachten, und in derselben Arbeit gezeigt, dass man die genetischen Beziehungen zwischen den »Arylazonitroparaffinen« und den Hydrazinbasen auf directem Wege, nämlich durch eine im Sinne der Gleichung

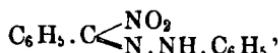


sich vollziehende Hydrolyse nachweisen kann.

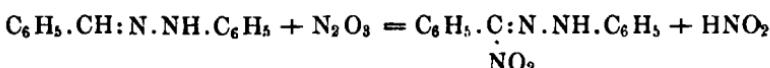
Inzwischen fanden wir, dass diese Beziehungen in noch viel einfacherer Weise experimentell realisirbar sind: man kann die V. Meyer'schen »Azonitroparaffine« durch direkte Nitrirung von Aldehydrazen darstellen. Als wir Benzaldehydphenylhydrazone in eis-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2626 [1898].

essigsaurer Lösung bei niedriger Temperatur mit nitrosen Gasen behandelten, erhielten wir ein Mononitroderivat, welches sich als mit dem Product der Einwirkung von Diazobenzol auf Phenylnitromethan,

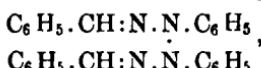


identisch erwies: der der Gleichung



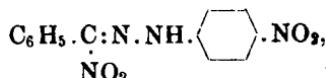
entsprechende Nitrierungsprozess spielt sich also nicht im Benzolkern, sondern am aliphatischen Kohlenstoffatom ab.

Wie man sieht, führt die Nitrosirung bei der von uns gewählten Versuchsanordnung zu wesentlich andern Resultat wie bei Anwendung einer ätherischen oder ligroinischen Lösung von Amylnitrit, welche Benzaldehydrazon bekanntlich zu Dibenzal-dipheuglydrotetrazen.



oxydirt<sup>1</sup>).

Gleichzeitig wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die eisessigsäure Lösung des Benzaldehydrazons auch der Benzolkern nitriert, denn als Begleiter des Phenylnitrosformaldehyd-Phenylhydrazons trifft man dessen *p*-Nitroderivat,



eine Substanz, deren Constitution wir auf synthetischem Wege bestimmten — durch Darstellung des nämlichen Products aus Phenyl-nitromethan und *p*-Nitrodiazobenzol.

Neben den beiden »aliphatisch nitriten« Hydrazonen erhielten wir aus Benzaldehydrazon und salpetriger Säure auch Benzaldehyd und die Diazoniumsalze des Anilins und des *p*-Nitranilins. Offenbar wird ein Theil des Ausgangsmaterials in Benzaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon.



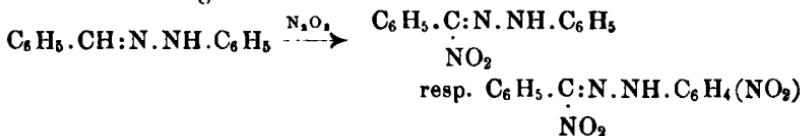
verwandelt und dieses sowohl wie das nichtnitritre Hydrazon wird dann (theils am aliphatischen Kohlenstoffatom nitirt, theils) hydrolytisch in Benzaldehyd einerseits und Phenylhydrazin bezw. dessen *p*-Nitroderivat anderseits zerlegt; da die Hydrazinbasen aber durch die salpetrige Säure bekanntlich diazotirt werden,



so erhält man statt ihrer die betreffenden Diazoniumsalze.

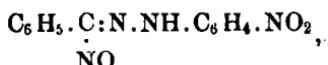
<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 26, 1045 [1893]; 27, 2920 [1894].

Für die Frage nach dem Mechanismus des Prozesses:



ist es von Wichtigkeit, dass es durch rechtzeitige Unterbrechung desselben gelingt, ein gut krystallisirendes, aber sehr zersetzliches Zwischenproduct<sup>1)</sup> festzuhalten, welches im Sinne der Gleichung

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5 + \text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3 - 2\text{H}$   
 entsteht und das Nitrosoderivat des Benzaldehyd-Paranitrophenylhydrazons,



darstellt. Eingehende Untersuchungen über Aldehydrazone, welche später in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Pemsel veröffentlicht werden sollen, haben gezeigt, dass in diesen Körpern das Methinwasserstoffatom der Atomgruppe — CH:N<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sowohl durch das Nitroso- wie durch das Nitroradical ersetzt werden kann.

### Experimenteller Theil.

In die eisgekühlte Suspension von 2 g Benzaldehydrazon in 25 g Eisessig wurden in mässig starkem Strom und unter beständigem Schütteln die aus Salpetersäure (D. 1.3—1.35) und Arsenik entwickelten nitrosen Gase geleitet. Die Farbe der nach 10—15 Minuten klar gewordenen, braunen Flüssigkeit verändert sich allmählich durch Roth und Orange in Gelbgrün. Aus der so gefärbten Lösung scheiden sich gebliche, kurz prismatische Krystalle ab, die sich in wenigen Minuten stark vermehren, um allmählich wieder abzunehmen und nach etwa (insgesamt) einständigem Einleiten ganz zu verschwinden. Die inzwischen tief grasgrün gewordene, klare Flüssigkeit wird in 50 ccm Eiswasser gegossen und von dem dabei ausfallenden orangegelben, allmählich sich röhrenden und zu einem halbfesten Harz erstarrenden Oel nach einständigem Stehen bei 0° abfiltrirt (Filtrat F). Das Harz wird mit Eiswasser durchgeknetet und so lange ausgewaschen, bis im Filtrat mit alkalischem α-Naphtol keine Diazoniumsalze mehr nachweisbar sind; erwärmt man es nun mit 10 ccm Alkohol kurze Zeit auf schwach erhitztem Wasserbad, so wird es hart und krystallinisch und kann gut auf der Pumpe abgesaugt werden. Rückstand A (1.5 g), Schmelzpunkt zwischen 95° und 100°. Die alkoholische Decklauge setzt bei freiwilligem Verdunsten neben Benzaldehyd rothe, krystallinische Parthien A' ab.

<sup>1)</sup> Das zur Zeit von Hrn. Loetscher untersucht wird.

*Phenylnitroformaldehydrazon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sup>NO<sub>2</sub></sup>N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.*

20 g des Rohproducts A — erhalten aus 26 g, in Portionen zu je 2—3 g mit Salpetrigsäureanhydrid behandeltem Benzaldehydphenylhydrazon — werden mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol (75 ccm) erwärmt, heiss filtrirt, scharf abgesaugt und mit warmem Alkohol ausgewaschen. Der grösste Theil des in der Ueberschrift bezeichneten Körpers geht dabei mit ölichen Beimengungen ins Filtrat über, während das Phenylnitroformaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon zur Hauptsache zurückbleibt ( $\beta$ ).

Aus dem dunkelrothen Filtrat scheidet sich in reichlicher Menge ein allmählich erstarrendes, braunrothes, intensiv nach Benzaldehyd riechendes Oel aus, von welchem noch vor vollständigem Erkalten abdecantirt wird. Die davon getrennte Flüssigkeit giesst man, nachdem sie mit der warmen alkoholischen Lösung der aus der oben erwähnten Decklauge erhaltenen Krystalle A' vereinigt ist, in eiskühlte, halbnormale Natronlauge; nach einigen Minuten wirdfiltrirt und aus dem Filtrat das Phenylnitroformaldehydrazon unter Eiskühlung mit Salzsäure in hellgelben, zusammenklebenden und sich bald röhrenden Flocken ausgefällt. Es wird durch Krystallisation aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Ausbeute an analysenreiner Substanz 2—3 g aus 20 g A.

Intensiv bronzeglänzende, orangerothe oder auch bräunlich-rothe Blättchen bezw. flache Nadeln vom Schmp. 101.5—102.5°.

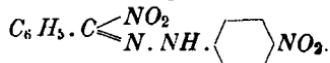
0.2021 g Sbst.: 0.4788 g CO<sub>2</sub>, 0.0792 g H<sub>2</sub>O. — 0.1672 g Sbst.: 25.45 ccm N (11.5°, 730 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 64.73, H 4.6, N 17.40.

Gef. » 64.61, » 4.35, » 17.43.

Das Präparat wurde durch directen Vergleich mit einer aus Phenylnitromethan und Diazobenzol dargestellten Controllsubstanz identifizirt; es zeigte die für Phenylnitroformaldehydrazon so charakteristischen Erscheinungen der allmählichen Selbstzersetzung<sup>1)</sup>.

*Phenylnitroformaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon,*



Wenn man den Filterrückstand  $\beta$  mittels 500 ccm siedendem Alkohol in Lösung bringt und ganz kurze Zeit mit Thierkohle behandelt, so scheiden sich beim Erkalten 5 g Krystalle aus (Schmp. 138—139°), welche das Nitrohydrazon in fast reinem Zustand darstellen.

<sup>1)</sup> Bamberger, Schmidt und Levinstein, diese Berichte 33, 2052 [1900].

Zum Zweck der Analyse wurden sie noch einmal aus kochendem Alkohol (Thierkohle) umgelöst. Identisch mit dem aus Phenylnitromethan und *p*-Nitrodiazobenzol erbältlichen Präparat (s. Anhang).

Dunkel orangerothe<sup>1)</sup>, verfilzte, seidenglänzende feine Nadeln, unter starkem Aufschäumen in einem auf 135° vorgeheizten Bad bei 140.5° — bei langsamem Erwärmen tiefer — schmelzend<sup>2)</sup>. Löslichkeit:

Alkohol heiss ziemlich schwer, kalt recht schwer. Aether schwer, auch warm. Aceton leicht. Chloroform sehr leicht heiss, ziemlich leicht kalt. Ligroin heiss mässig leicht, kalt sehr schwer. Die Lösungen sind auffallend hell gefärbt.

0.1871 g Sbst.: 0.3735 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O. — 0.1856 g Sbst.: 0.3175 g CO<sub>2</sub>, 0.0564 g H<sub>2</sub>O. — 0.1628 g Sbst.: 27.4 ccm N (11°, 731.5 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 54.54, H 3.49, N 19.58.  
Gef. » 54.44, 54.58, » 3.34, 3.37, » 19.35.

Die dunkelorange rothe, ätzalkalische Lösung, aus welcher sich das Hydrazon auf Zusatz von Säure in gelben Flocken ausscheidet, zersetzt sich rasch beim Erwärmen, wie man an der Bildung reichlicher Mengen von Nitrit verfolgen kann.

Lässt man die alkoholischen Krystallisationsmutterlaugen freiwillig verdunsten, so erhält man außer weiteren Mengen von Phenyl-nitroformaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazone noch ein Gemisch von (wenigstens zwei) in Alkalien unlöslichen Körpern<sup>3)</sup>, deren Natur wegen Materialmangel unaufgeklärt blieb.

Die

#### *Nitrate des Phenylazoniums und *p*-Nitrophenylazoniums*

befinden sich im wässrigen Filtrat F. Lässt man dasselbe nach Zusatz einiger ccm concentrirter Salzsäure einige Stunden bei 0° stehen, so fallen schwefelgelbe Flocken (0.03 g aus 2 g Benzaldehydhydrazone) aus. Die von denselben abfiltrirte Lösung scheidet beim Eingießen in alkalisches β-Naphtol einen braunrothen Farbstoff (0.5—0.6 g) ab, ein Gemisch von Phenylazo- und *p*-Nitrophenylazo-Naphtol, von welchen das letztere ohne weiteres rein erhalten wird, wenn man den Niederschlag aus kochendem Benzol umkrystallisiert; es erscheint beim Abkühlen in dunkel braunrothen, stark bronzeglänzenden Nadeln, im Schmelzpunkt (249°) und auch im übrigen mit dem bekannten *p*-Nitrophenylazo-β-Naphtol identisch.

<sup>1)</sup> Dünnerne Krystalle sind orangegelb.

<sup>2)</sup> Ist das Bad nur auf 120° vorgeheizt, so schmilzt der Körper schon bei 136.5°; bei noch langsamerem Erwärmen würde er noch tiefer schmelzen.

<sup>3)</sup> J. Grob, Dissert. S. 99, Zürich 1899.

0.2173 g Sbst.: 0.5203 g CO<sub>2</sub>, 0.0811 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH).N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>. Ber. C 65.53, H 3.75.  
Gef. » 65.30, » 4.10.

Aus der Benzol-Mutterlauge erhält man zunächst weitere Mengen des nitrirteten Farbstoffs, dann Gemische desselben mit Phenylazonaphthol, welche durch häufig wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Alkohol zerlegt werden müssen; man liest die Krystalle des Phenylazonaphthols nach Möglichkeit aus und reinigt sie schliesslich durch weitere Kristallisation aus siedendem Alkohol und aus siedendem Ligroin. Schliesslich erhält man glänzende, hellrothe Nadeln, die sich mit Natronlauge nicht mehr violett färben, also vollständig von Nitrofarbstoff befreit sind, aber gleichwohl 1.5—2° niedriger schmelzen<sup>1)</sup> als ein Controllpräparat reinen Phenylazo-β-naphthols. Dass es sich nur um letzteres handeln kann, ist auf Grund aller Eigenschaften des Farbstoffs und auf Grund folgender Analyse zweifellos:

0.1044 g Sbst.: 0.2943 g CO<sub>2</sub>, 0.0478 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH).N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 77.42, H 4.84.  
Gef. » 76.88, » 5.09.

Der nitrirtete Farbstoff entsteht in sehr viel grösserer Menge wie der nichtnitrirtete.

Die kurz erwähnten, schwefelgelben Flocken (0.03 g) schmelzen bei 98—99°, lösen sich in Aetzlaugen mit bordeauxrother Farbe und fallen auf Säurezusatz mit gelber Farbe wieder aus. Kocht man sie mit Ligroin, so entweichen nitrose Gase und beim Erkalten kristallisiert eine gegen 185° schmelzende Substanz. Zur Reindarstellung und zur näheren Untersuchung jener gelben Flocken fehlte es an Material.

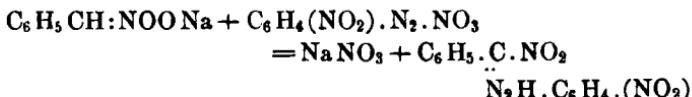
### A n h a n g.

#### Synthese des Phenylnitroformaldehyd *p*-Nitrophenylhydrazons.

Zum Beweis, dass der aus Benzaldehydphenylhydrazon und Salpetrigsäureanhydrid erhaltene Körper C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> das in der Ueberschrift bezeichnete Hydrazon ist, stellten wir dasselbe durch tropfenweises Vermischen eisgekühlter, äquimolekularer Lösungen von Iso-Phenylnitromethannatrium und *p*-Nitrodiazobenzolnitrat dar. Die alsbald ausfallenden, eigelben Krystallflocken sind fast analysenrein und

<sup>1)</sup> Bei 128—129°; der Typ bei 130—130.5°; die Mischung bei 130°.

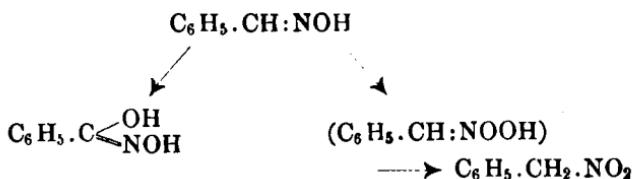
zeigen, einmal aus heissem Alkohol umkristallisiert, alle oben für den Körper  $C_{13}H_{10}N_4O_4$  angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute entspricht ziemlich genau der Gleichung:



Zürich. Analyt. chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

310. Eugen Bamberger und Thor Scheutz:  
Ueber Oxydation aromatischer und aliphatischer Aldoxime  
[II. Mittheilung über Oxydation von Oximen von E. Bamberger.]  
(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

Wie der Eine von uns vor etwa Jahresfrist<sup>1)</sup> mitgetheilt hat, kann Benzaldoxim mittels Sulfomonopersäure (Caro's Reagens) sowohl zu Benzhydroxamsäure wie zu Phenylnitromethan oxydiert werden.



Wir haben inzwischen festgestellt, dass dieser Oxydationsverlauf — zum mindesten, was die Umwandlung der Aldoxime in Hydroxamsäuren betrifft — eine der ganzen Klasse der Aldoxime eigenthümliche und daher zu ihrem Nachweis verwendbare Reaction ist.

### I. Aromatische Aldoxime.

Zur

#### Oxydation des Benzaldoxins

ist nachzutragen, dass bei bestimmter Versuchsanordnung ausser den früher<sup>1)</sup> erwähnten Oxydationsproducten auch Benzonitril entsteht. Es fand sich zusammen mit Dibenzylazoxim, Benzaldehyd u. s. w. unter den neutralen Stoffen vor und wurde durch (fractionirte) Dampfdestillation und durch Behandlung mit Natriumbisulfit (Beseitigung des Benzaldehyds) gereinigt. Die Verseifbarkeit zu Benzoësäure und Ammoniak durch kochende, doppelt normale Natronlauge bewies,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1781 [1900].