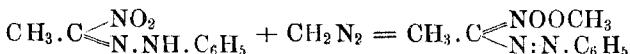


11. Eug. Bamberger und Jac. Grob: Ueber Phenylazo-äthylenitronsäureester und Phenylazoacetaldoxim¹⁾.

(Eingegangen am 17. December 1901.)

Zur Verwirklichung der Reaction:



wurden 31 g Nitroacetaldehydphenylhydrazon²⁾ in die absolut ätherische, auf 0° abgekühlte Lösung (ca. 1200 ccm) von 7.5 g Diazomethan eingetragen. Bei öfterem Umschütteln gehen dieselben innerhalb mehrerer Stunden unter sichtbarer Stickstoffentwicklung mit dunkelrother Farbe in Lösung. Nach mehrtägigem Stehen bei Winterkälte wurde die zuvor von einigen Polymethylenflöckchen³⁾ abfiltrirte Flüssigkeit vom grössten Theil des Aethers durch Destillation auf dem Wasserbade, vom Rest im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure bei niederer Temperatur befreit.



Der in flachen Schalen ausgebreitete Destillationsrückstand scheidet den grössten Theil des Nitronsäureesters in dunkelrubinrothen, rautenförmigen Krystallplatten aus. Man saugt dieselben von dem reichlich anhaftenden, stark nach Formaldehyd riechenden, rothen Oel ab, wäscht mit ganz wenig Aether aus, trocknet sie auf porösem Thon und extrahirt wiederholt bei gewöhnlicher Temperatur mit normaler Natronlauge, um das durch Zersetzung des Nitronsäureesters neben Formaldehyd entstandene Phenylazoacetaldoxim, welches sich beim Ansäuern des alkalischen Auszugs abscheidet, zu entfernen. So erhält man 19 g Methylester (Schmp. 68°) und 0.3 g Oxim (Schmp. 110—115°).

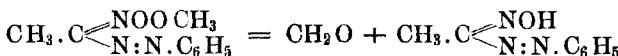
Das abgesaugte Oel wird sammt dem Waschäther erschöpfend mit verdünnter Aetzlauge durchgeschüttelt, welche weitere, durch Säuren fällbare Mengen Phenylazoacetaldoxim (6.2 g, Schmp. 100—110°) aufnimmt. Die ätherische Schicht, wie oben verarbeitet, ergiebt bei entsprechender Abkühlung nochmals 2.6 g schön krystallisierten Nitronsäureester (Schmp. ca. 66°) und ein nicht mehr zum Erstarren

¹⁾ Genaueres in der Dissertation von Jac. Grob. Zürich 1899. Druck von Gebrüder Franck. Theoretisches in der vorhergehenden Mittheilung von Bamberger.

²⁾ Diese Berichte 31, 2629 [1898].

³⁾ Diese Berichte 33, 956, 959 [1900].

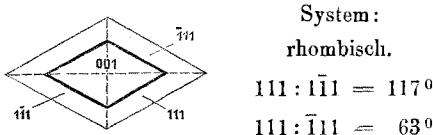
zu bringendes, rothes Oel, das zum Zweck der Zerlegung des noch reichlich darin vorhandenen Esters



mit kochendem Wasser behandelt wird. Nachdem das neugebildete Phenylazoacetaldoxim durch Natronlauge fortgenommen ist, hinterbleiben 2.1 g eines etwas harzigen, rothen Oeles, welches nach langem Stehen bei niederer Temperatur geringe Mengen orangegefärbter Krystalle absondert. Sie erscheinen aus verdünntem Alkohol in gelben, bei $\frac{95.5}{96^{\circ}}$ schmelzenden Nadeln und stellen zweifelsohne den später zu beschreibenden *syn*-Methyläther des Phenylazoacetaldoxims, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NOCH}_3$, dar, welcher durch Sauerstoffelimination aus dem Nitronsäureester entsteht.

Bei der Wiederholung des Versuchs ergaben 30 g Nitroacetaldehydrazon: 16.85 g Nitronsäureester, 6.75 g Phenylazoacetaldoxim und 3.75 g Oel (Methylester des Azoaldoxims enthaltend).

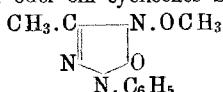
Phenylazoäthyllidenitronsäuremethylester krystallisiert aus erkaltendem Petroläther¹⁾ in tief rubinrothen, durch starkes Hervortreten der 0P-Flächen breittafligen Doppelpyramiden vom Schmp. $71.5 - 72^{\circ}$. In Alkohol, Aceton, Chloroform und Aether leicht, in Petroläther ziemlich leicht löslich. Ueber die Krystallform theilt uns Hr. Prof. Grubenmann Folgendes mit:



0.1735 g Sbst.: 0.3564 g CO₂, 0.0967 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 0.3616 g CO₂, 0.0897 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 28.6 ccm N (17°, 726 mm).

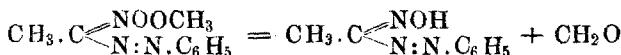
C₉H₁₁N₃O₂. Ber. C 55.96, H 5.70, N 21.76.
Gef. » 56.02, 55.91, » 6.19, 5.65, » 21.98.

¹⁾ In den Krystallisationsmutterlaugen fanden sich, ausser etwas mit Natronlauge ausziehbarem Phenylazoacetaldoxim, das offenbar erst unter der Einwirkung des kochenden Petroläthers entsteht, neben den compacten Rhomben des Nitronsäureesters goldgelbe, büschelförmig anstehende Nadeln (in zur Untersuchung unzureichender Menge), welche — durch fractionirte Krystallisation aus Petroläther und mechanische Auslese isolirt — einige Grade oberhalb 72° (unscharf) schmolzen und durch kochendes Wasser (wie der Nitronsäureester) in Formaldehyd und Phenylazoacetaldoxim zerlegt wurden. Ob hier ein raumisomerer Ester oder ein cyclisches System



vorliegt, können wir nicht sagen.

Der Ester ist so unbeständig, dass man ihn nicht unzersetzt aufbewahren kann. 3 g nahmen innerhalb 20 Tagen im Vacuumexsiccator um 0.052 g ab, rochen nach dieser Zeit intensiv nach Formaldehyd und enthielten Phenylazoacetaldoxim. Dieser der Gleichung



entsprechende Zerfall war ein vollständiger, als die analysenreinen, glänzend rubinrothen Krystalle des Esters ein halbes Jahr im verschlossenen Präparatengläschen verweilt hatten; sie waren nach dieser Zeit porzellanartig undurchsichtig, hatten sich nach Hellorange verfärbt, ihren Schmelzpunkt auf den des Phenylazoacetaldoxims (117—118°) erhöht und zeigten den penetranten Geruch des Formaldehyds. Sollte die Selbstzersetzung noch nicht beendet sein, so kann man das Phenylazoacetaldoxim leicht durch Aetzlauge von noch unverändertem Nitronsäureester abtrennen, welcher nach dieser Behandlungsweise sogleich wieder den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

Zufällige Umstände vermögen übrigens den regulären Verlauf dieser Zersetzung in ungünstigem Sinne zu beeinflussen; in einem Fall beobachteten wir, dass die prachtvollen, zur Analyse bestimmten Krystalle des Nitronsäureesters nach halbjährigem Liegen im Präparatenglas in ein schwarzes, fadenziehendes Harz verwandelt waren, während der Kork durch den Druck der gleichzeitig entwickelten Gase aus dem Gefäß herausgetrieben war.

Eine mit α -Naphtylamin versetzte Eisessiglösung des Esters färbt sich beim Erwärmen nach und nach braun, nicht violet; letztere Farbe stellt sich aber sofort nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure ein, beim Erkalten nimmt dieselbe an Intensität zu (Diazoreaction).

Erwärmst man die rubinrothen Krystalle des Nitronsäureesters vorsichtig mit verdünnter Salzsäure, so gehen sie unter Entwicklung von Phenolgeruch farblos in Lösung, indem sich Diazoniumchlorid bildet; man kann dasselbe bei rechtzeitiger Unterbrechung der Operation mittels α -Naphtolat mit aller Schärfe nachweisen. Wahrscheinlich entsteht zunächst Phenylazoacetaldoxim, das dann in gleich zu besprechender Weise zerfällt.

Die Farbreactionen¹⁾ der Nitronsäuren sind dem Ester nicht eigen.

Das Verhalten desselben gegen Reductionsmittel haben wir nur oberflächlich studirt; als 1 g in fein gepulvertem Zustand in eine Lösung von 15 g Zinnsalz, 10 ccm concentrirter Salzsäure und 40 ccm Wasser in der Kälte eingetragen wurde, ging der Ester in wenigen Minuten klar und farblos in Lösung. Aus der Flüssigkeit, die übrigens kein Methylanilin enthielt, liess sich eine Base (kaum 0.1 g) isoliren,

¹⁾ Diese Berichte 29, 699 u. 2252 [1896].

welche, ihrem Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften nach, sicherlich das später zu beschreibende Phenylhydrazoacetaldoxim,



darstellt.

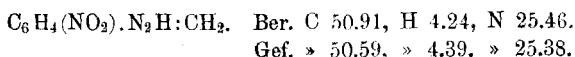
Phenylazoäthylidennitronsäuremethylester und kochendes Wasser.

Phenylazoacetaldoxim, CH₃.C(:NOH).N:N.C₆H₅.

Der Zerfall des Nitronsäureesters in Formaldehyd und Phenylazoacetaldoxim vollzog sich zu reichlich 90 pCt. und ohne jegliche Harzbildung, als 1 g drei Minuten am absteigenden Kühler mit 30 g kochendem Wasser behandelt wurde. Der Ester schmilzt, ohne sich aufzulösen, zu einem rothen, in Folge geringer Zersetzung sich aufblähenden und beim Erkalten erstarrenden Oel, während viel *Formaldehyd* in das in der Vorlage befindliche Wasser übergeht. Zugleich tritt ein azobenzolartiger Geruch auf. Das Destillat ist gelblich und trüb und enthält geringe Mengen (ca. 0.005 g) des in Wasser etwas löslichen und mit Dampf in geringem Grade flüchtigen Phenylazoacetaldoxims.

Die Hauptmenge des Letzteren — 0.76 g — befindet sich im Destillationskolben suspendirt und zwar, wie der Schmelzpunkt von 110° und die völlige¹⁾ Löslichkeit in Aetzlauge zeigt, in fast reinem Zustand. Das Filtrat wurde — vereinigt mit dem zuvor filtrirten Condensat — mit *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt und dadurch 86 pCt.²⁾ der theoretischen Menge an fast direct reinem, bei 176° schmelzendem *Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazen*³⁾ in glänzend krystallini-schen, gelben Flocken abgeschieden, welche nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Xylool analysenrein waren (Schmp. 181°).

0.1554 g Sbst.: 0.2883 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 28.6 ccm N (17°, 724 mm).



Die gleichartige Spaltung des Phenylazoäthylidennitronsäuremethylesters findet statt, wenn man denselben kurze Zeit der Einwirkung kochenden, hochsiedenden Ligroins überlässt.

¹⁾ Sollte dieselbe nicht vollständig sein, so ist der alkaliunlösliche Anteil nochmals mit kochendem Wasser zu behandeln, und zwar so lange, bis er rückstandlos von Aetzlauge aufgenommen wird.

²⁾ Entstanden ist noch mehr, da das Hydrazon in Wasser etwas löslich ist.

³⁾ Diese Berichte 32, 1807 [1899].

Das im Gegensatz zum Nitronsäureester sehr beständige Phenylazoacetaldoxim krystallisiert aus erkaltendem Ligroin in orangegelben, glänzenden, bei 117—118° schmelzenden Nadeln von kurzstengeligem oder federbartähnlichem Habitus; bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels erhält man herrliche, glasglänzende, orangerothe Prismen von gitterartig durchkreuzter Anordnung; dickere Krystalle sind hell rubinrot. Hr. Prof. Grubenmann schreibt darüber:

System: monosymmetrisch.

(010) (110) (111) ($h \bar{k} \bar{l}$) (100) ?

Auslöschung auf (010) 50°.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und besonders Chloroform, leicht auch in kochendem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin und recht schwer in Petroläther.

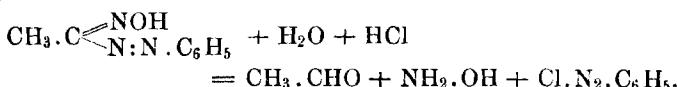
0.1764 g Sbst.: 0.3798 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.1892 g Sbst.: 0.4068 g CO₂. — 0.1011 g Sbst.: 24.5 ccm N (21°, 724.5 mm).

C₈H₉N₃O. Ber. C 58.89, H 5.52, N 25.77.
Gef. » 58.78, 58.64, » 5.64, » 26.27, 26.30.

Verdünnte Aetzlaugen nehmen das Oxim mit goldgelber Farbe auf und setzen es auf Zusatz von Säuren in gelben Nadelchen wieder ab. Concentrirte Natronlauge scheidet das Natriumsalz in Form bronceglänzender, gelber, musivgoldartiger Blättchen aus. Wenig concentrirte Schwefelsäure löst Phenylazoacetaldoxim mit dunkelbraunstichig rother Farbe¹⁾; bald entwickelt sich in Folge von Wasseranziehung eine grünlich-bläue Randzone, welche allmählich fortschreitend schliesslich bis zur Mitte vordringt; auf Zusatz von wenig Wasser tritt der Umschlag von Roth in Blau momentan ein; bei Zusatz von mehr Wasser wird die Lösung hell orangegelb.

Alkoholisch-wässrige Lösungen des Oxims sind ohne Wirkung auf Lakmus.

Erwärmst man die gelben Krystalle mit normaler Salzsäure, so gehen sie ziemlich rasch unter vollständiger Entfärbung und unter Entwicklung intensiven Phenolgeruchs in Lösung; mittels Fehlingschen Reactivs oder mit Benzoylchlorid und Natriumacetat²⁾ lassen sich reichliche Mengen Hydroxylamin und in dem Condensat der theilweise abdestillirten Flüssigkeit Essigsäure nachweisen. Die Hydroyse entspricht offenbar der Gleichung:



¹⁾ Bei Anwendung grösserer Mengen Schwefelsäure ist die Lösung von reiner, dunkelorangeroter Farbe.

²⁾ Diese Berichte 32, 1805 [1899].

nur dass der Acetaldehyd weiterer Oxydation zu Essigsäure unterliegt, wobei das Hydroxylamin oder das Diazoniumsalz oder beide als Oxydationsmittel betheiligt sein mögen; in der That konnte eine mit Aether extrahirbare, Fehling's Lösung reducirende Base nachgewiesen werden — vermutlich aus dem Diazobenzolchlorid erzeugtes Phenylhydrazin.

Benzoyl-Phenylazoacetaldoxin, $CH_3.C(:N.O.CO.C_6H_5).N:N.C_6H_5$, fiel in einer Menge von 1 g schön krystallinisch aus, als 0.7 g Phenylazoacetaldoxin mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt wurden. Aus erkaltendem Ligroin hell orange, breite, flache, stark glänzende Nadeln vom Schmp. $137 - 137.5^{\circ}$. Leicht in kochendem Ligroin, Alkohol und besonders Benzol, ziemlich leicht in Aether, schwierig in kaltem Ligroin löslich.

0.1417 g Sbst.: 0.3498 g CO_2 , 0.0611 g H_2O . — 0.1201 g Sbst.: 0.295 g CO_2 , 0.0536 g H_2O . — 0.1155 g Sbst.: 16.2 ccm N (13.5° , 721 mm).

$C_{15}H_{13}N_3O_2$. Ber. C 67.41, H 4.87, N 15.73.
Gef. » 67.32, 66.99, » 4.79, 4.97, » 15.66.

Phenylharnstoff des Phenylazoacetaldoxins,
 $CH_3.C(:N.O.CO.NH.C_6H_5).N:N.C_6H_5$.

Die concentrirt ätherische Lösung von 1 g Phenylazoacetaldoxin und 0.73 g Phenylcyanat schied im Verlauf eintägigen Stehens im Eisschrank 1.65 g des in der Ueberschrift bezeichneten Harnstoffs in analysenreinem Zustand ab — in Form dunkel ziegelrother, zu Büscheln vereinigter Nadeln. Nachdem das ätherische Filtrat noch zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt war, gab es beim Abdunsten weitere 0.04 g derselben Substanz in unreinerem Zustand.

Aus erkaltendem Ligroin orangerothe, bouquetartig angeordnete, glasglänzende Nadeln vom Schmp. $123.5 - 124^{\circ}$ (corr.; Bad 110°); leicht in Benzol, Alkohol und kochendem Ligroin, ziemlich schwer in Aether, schwer in kaltem Petroläther und kaltem Ligroin löslich.

0.0943 g Sbst.: 17.1 ccm N (18° , 726 mm).

$C_{15}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 19.86. Gef. N 19.93.

Phenylhydrazoacetaldoxin, $CH_3.C(:N.OH)NH.NH.C_6H_5$ ¹⁾.

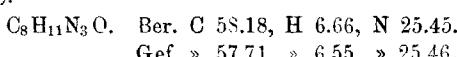
Man löst 3 g Phenylazoacetaldoxin in 20 ccm bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas gesättigtem, absolutem Alkohol und leitet unter Wasserkühlung Schwefelwasserstoff ein. Die anfänglich gelbbraune, nach einigen Minuten etwas dunklere Lösung scheidet den Hydrazokörper fast plötzlich als dicken, gelblichen Krystallbrei aus, welcher abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen, rein weiss

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Frei.

ist. Zur Beseitigung beigemengten Schwefels wird er in verdünnter Salzsäure aufgenommen und nach der Filtration durch Zusatz von concentrirter Sodalösung, dann von Kaliumacetat wieder ausgefällt. Der Rückstand des Waschalkohols liefert bei gleichartiger Behandlungsweise noch ein wenig der nämlichen Base. Ausbeute an (fast reinem, weissem) Hydrazokörper = 2.5 g. Die alkoholische Mutterlauge hinterlässt neben viel Harz nur kleine Mengen durch kochendes Wasser ausziehbaren Phenylazoacetaldoxims (0.05 g).

Zum Zweck der Analyse wurde das Phenylhydrazoacetaldoxim (in kleinen Portionen, da sich die Lösung leicht gelblich färbt) aus viel kochendem Beuzol umkristallisiert, aus welchem es beim Erkalten in flachen, atlasglänzenden Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen erscheint. Leicht löslich in kaltem, ungemein leicht in kochendem Alkohol, kaum in Ligroin, schwer in heissem Benzol oder Chloroform, sehr schwer in kaltem Benzol und Chloroform. Schmp. 128° (rasch erhitzt, bei langsamem Erhitzen einige Grade tiefer).

0.1888 g Sbst.: 0.3995 g CO₂, 0.1112 g H₂O. — 0.1084 g Sbst.: 24.5 ccm N (18°, 725 mm).



Der Hydrazokörper löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren auf und fällt auf Zusatz von Natron (Soda oder noch besser Acetaten) wieder aus. Aetzlaugen sind für diesen Zweck nicht empfehlenswerth, weil die Base — in diesen suspendirt — sich bei Sauerstoffzutritt rasch gelb färbt; beschleunigt man die Oxydation durch Zuleiten von Luft, so geht der Hydrazokörper schliesslich vollständig mit orangebrauner Farbe in Lösung und zwar als Phenylazoacetaldoxim, welches beim Ansäuern in gelben Flocken niederfällt (identifiziert durch den Schmelzpunkt); im Filtrat lässt sich Wasserstoffperoxyd (sehr wenig) mittels Titansäure nachweisen.

Die gleiche Oxydation, welche sich auch beim Kochen mit Wasser zu vollziehen scheint, kann leicht herbeigeführt werden, wenn man Eisenchlorid zur verdünnt salzauren Lösung des Hydrazokörpers hinzufügt. Die Flüssigkeit trübt sich rasch, und nach einigen Minuten scheiden sich die schönen, gelben Nadeln des Azooxims aus.

Fehling's Reagens erzeugt in der Lösung des Hydrazokörpers einen dunkeln Niederschlag, vermutlich ein Kupfersalz.

Die nämliche Reduction zum Hydrazoderivat erfährt das Phenylazoacetaldoxim, wenn man es (0.5 g) in wenig Aceton löst, mit 10 Tropfen doppelnormaler, wässriger Salmiaklösung versetzt und bei Siedehitze portionenweise Zinkstaub einträgt; das durch das Wasser gefällte Azooxin löst sich dabei allmählich auf. Bei abermaligem Chlorammoniumzusatz und weiterem Hinzufügen von Zinkstaub entfärbt sich die anfangs gelbbraune Lösung fast völlig. Das Zinkstaubfiltrat wird

eingedampft, mit etwas Wasser vom Salmiak befreit und durch Kry stallisation aus kochendem Benzol gereinigt. Das Reductionsproduct, welches besser nach der Schwefelammoniummethode dargestellt wird, ist identisch mit dem zuvor beschriebenen.

Einwirkung von Salzsäure auf Phenylazoacetaldoxim,



1 g fein gepulvertes Phenylazoacetaldoxim wird mit 4 ccm concentrirter Salzsäure ¹⁾ übergossen; es löst sich zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche sich rasch aufhellt und im Verlauf von weniger als einer halben Minute zu einem dicken, nur schwach gefärbten Kry stallbrei gesteht. Man lässt einige Zeit in Eis stehen, saugt ab, wäscht mit concentrirter Salzsäure nach und trocknet auf Thon. Die fast farblosen Krystalle (1.35 g), unmittelbar nach der Darstellung mit einem an der Luft allmählich verschwindenden Acetamidgeruch ²⁾ behaftet, stellen das Chlorhydrat des

Parachlorphenylhydroazoacetaldoxims, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{NH.NH.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, dar. Die Mutterlauge zu verarbeiten, lohnt nicht ³⁾.

Das in Wasser mit saurer Reaction leicht lösliche und durch Chlorwasserstoff oder Kochsalz ausfällbare Salz wird in Form glänzend weisser, federbartähnlich gezahnter Nadeln erhalten, wenn man seiner alkoholischen Lösung etwas Aether zumischt. Es schmilzt, stark auf schäumend, bei 169°, vorher unter Bräunung erweichend; der Schmelz punkt variiert ein wenig mit der Art des Erhitzens.

0.1565 g Sbst.: 0.1887 g AgCl.

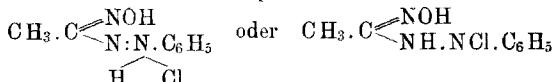
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OCl}$, HCl. Ber. Cl 30.08. Gef. Cl 29.83.

Zur Darstellung der Base versetzt man die wässrige Lösung des Salzes (1.2 g Rohproduct) unter Kühlung erst mit gesättigter Pottasche, zum Schluss mit concentrirtem Kaliumacetat; der ausfallende Kry stallbrei (0.95 g) schmilzt nur um einen Grad zu tief; die geringe, im Filtrat verbleibende Menge der Base kann durch Aether gesammelt werden.

¹⁾ Bromwasserstoff wirkt ganz analog auf Phenylazoacetaldoxim ein.

²⁾ Erklärungsversuch bei Grob, Dissertation S. 92.

³⁾ In der Absicht, ein Zwischenprodukt



zu isolieren (vergl. die vorangehende Mittheilung) haben wir auch Salzsäure gas in die trockne ätherische Lösung des Phenylazoacetaldoxims eingeleitet, ohne jedoch andere Resultate als die im Text angegebenen zu erzielen.

Parachlorphenylhydrazoacetaldoxim ist in Chloroform und Benzol bei Siedetemperatur ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus Letzterem beim Abkühlen in seideglänzenden, verfilzten, weissen, haarfeinen Nadeln. Petroläther löst schwer, Aether nicht leicht, Wasser fast gar nicht, verdünnte Mineralsäuren spielend. Zum Zweck der Analyse wurde es aus siedendem Benzol (nicht zu lange kochen!) oder aus kaltem Chloroform unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert.

0.1698 g Sbst.: 0.2966 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1288 g Sbst.: 0.2259 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.1043 g Sbst.: 19.9 ccm N (16.5°, 720 mm). — 0.0674 g Sbst.: 13 ccm N (14°, 713 mm). — 0.2144 g Sbst.: 0.1526 g AgCl. — 0.1544 g Sbst.: 0.1103 g AgCl.



Ber. C 48.12, H 5.01, N 21.05, Cl 17.79,

Gef. » 47.64, 47.83, » 5.02, 4.98, » 20.97, 21.22, » 17.61, 17.70.

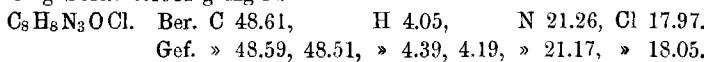
Die Base schmilzt unter Zersetzung bei 129° (Bad 122°) zu einer braunen Flüssigkeit. Sie scheint auch saure Eigenschaften zu besitzen, denn Fehling's Reactiv fällt aus der Lösung ihres Chlorhydrats einen schwarzgrünen, bronceglänzenden Niederschlag (Kupfersalz?). Die alkoholische Lösung der Base wird durch Kupferacetat braun gefärbt. Gegen gewisse Reduktionsmittel ist der Hydrazokörper auffallend widerstandsfähig; so bleibt seine verdünnt salzaure Lösung beim Eintragen von Zinkstaub auch bei 5—10 Minuten langem Kochen zur Hauptsache unverändert.

Parachlorphenylazoacetaldoxim, CH₃.C(:NOH)N:N.C₆H₄.Cl, entsteht aus dem Vorigen äusserst leicht, schon bei kurzem Kochen mit Wasser, selbst wenn man den Sauerstoff dabei ausschliesst; ferner beim Stehenlassen mit lufthaltiger Aetzlauge. Am reichlichsten (zu 92 pCt.) bildet es sich, wenn man die verdünnte wässrige Lösung des Chlorhydrats (0.6 g) mit Eisenchlorid unter Kühlung versetzt; es kristallisiert dann sehr bald in gelben Nadeln aus (erste¹) Fraction 0.44 g, zweite 0.02 g).

Aus erkaltendem Benzol verfilzte, hellorangegelbe (bei schneller Ausscheidung goldgelbe), seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 187—188°. Alkohol und Aether lösen leicht, etwas schwerer Benzol und kochendes Ligroin, schwierig kaltes Ligroin und Petroläther.

¹) Das Eisenchlorid wurde in zwei Portionen zugesetzt; das zunächst ausfallende Oxim ist reiner. In einem anderen Fall wurden 11.4 g Chlorhydrat in 200 ccm Wasser und wenig Salzsäure gelöst und erst mit 180 ccm $\frac{1}{1}$ -normalem Ferrichlorid (nach 20 Minuten 6.83 g Azooxim, Schmp. 186—187°) und dann noch mit 20 ccm Eisensalz versetzt (nach mehreren Stunden noch 1.51 g Azooxim, Schmp. 135°). Während der Reaction ist ganz schwache Gasentwicklung bemerkbar; das schliessliche Filtrat ist dunkel violetbraun.

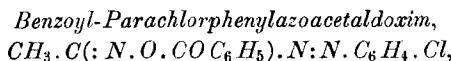
0.1371 g Sbst.: 0.2443 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1725 g Sbst.: 0.3068 g CO₂, 0.065 g H₂O. — 0.1070 g Sbst.: 20.45 ccm N (14.5°, 719 mm). — 0.1483 g Sbst.: 0.1082 g AgCl.



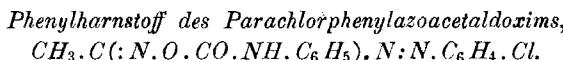
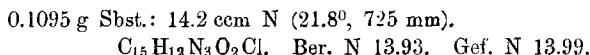
Verdünnte Aetzlaugen nehmen das Azooxim mit goldgelber Farbe auf und setzen es beim Ansäuern in gelbweissen Krystallflocken wieder ab; die Lösung des Salzes ist auch bei starkem Alkaliüberschuss erheblich hydrolysiert und giebt daher einen Theil des Oxims an Aether ab.

Kocht man 1.5 g fein zerriebenes Chlorphenylhydrazoacetaldoxim mit 100 ccm Wasser am Rückflusskühler, so gehen dieselben innerhalb einer Minute in Lösung, dann aber beginnt sich in der noch siedenden Flüssigkeit das gelbe Azooxim in fast reinem Zustand (0.7 g, Schmp. 185—186°) auszuscheiden; Durchleiten eines Wasserstoffstroms änderte nichts an dem Ergebniss. Aus dem Filtrat liessen sich, abgesehen von geringen Mengen Chlorphenylazoacetaldoxim, wohldefinierte Substanzen nicht isoliren.

Trägt man 0.2 g Parachlorphenylhydrazoacetaldoxim in 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-Natron ein, so gehen sie, wenn man durch häufiges Umrühren für den nöthigen Luftzutritt sorgt, innerhalb etwa einer Stunde mit braunrother Farbe in Lösung; die nur schwach trübe und daher zu filtrirende Flüssigkeit scheidet beim Ansäuern 0.1 g Chlorphenylazoacetaldoxim ab. Im Filtrat lässt sich mit Chromsäure (Titansäure, Jodwasserstoff u. s. w.) Wasserstoffperoxyd nachweisen.



mittels Natronlauge und Benzoylchlorid leicht erhältlich (0.73 g aus 0.5 g Oxim). Zur Analyse wird es aus einer Mischung von Ligroin und Benzol umkrystallisiert. Glänzende, orangerothe Nadeln von bouquetartiger Gruppierung. Schmp. 167—167.5°. Benzol und heißes Ligroin lösen leicht, Chloroform sehr leicht, Aether ziemlich leicht, kaltes Ligroin schwierig.



Die absolut ätherische Lösung von 1 g Parachlorphenylazoacetaldoxim und 0.6 g Phenyleyanat schied, als sie einen Tag im Eisschrank verweilte, 1.15 g dicke, orangerothe, korallenartig an einander gereihte Prismen (1.15 g) ab, welche nach Ausweis des Schmelzpunktes (127—128°) den in der Ueberschrift bezeichneten Körper in

fast analysenreinem Zustand darstellen. Das Filtrat, einige Zeit unter Rückfluss erwärmt und dann concentrirt, liefert weitere 0.42 g des selben Productes (Schmp. 117—118°).

Zum Zwecke der Analyse wurde das Präparat ein Mal aus siedendem Ligroin (oder Alkohol) umkristallisiert; es schmolz dann constant bei 129—130° (corr., Bad 115°); doch wird dieser Schmelzpunkt nur gefunden, wenn die Krystalle sich langsam aus Ligroin ausscheiden; das nämliche Präparat schmolz, aus rasch erkaltender Lösung erhalten, bei 123—124°.

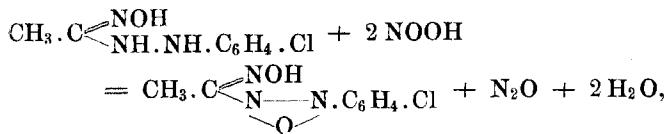
0.0991 g Sbst.: 16 ccm N (18.5°, 727 mm).

$C_{15}H_{13}N_4ClO_2$. Ber. N 17.69. Gef. N 17.73.

Die Krystalle sind bei Siedetemperatur in Ligroin und Alkohol leicht, in der Kälte schwer löslich; Aether nimmt sie schwer auf.

Parachlorphenylazoxyacetaldoxim, $CH_3.C(:NOH).N\begin{cases} \diagdown \\ O \end{cases}N.C_6H_4.Cl$,

bildet sich, wenn man das Hydrazoacetaldoxim nicht mit den oben erwähnten Mitteln, sondern mit salpetriger Säure oxydiert; mittels Jodkaliumstärkepapier kann man sich überzeugen, dass dabei zwei Molekülen salpetriger Säure verbraucht werden — entsprechend der Gleichung:



welche sich auch im Uebrigen an den thatsächlichen Vorgang mit hinreichender Genauigkeit anschliesst. Das Reactionsproduct ist unseres Wissens der erste »gemischte« Azoxykörper.

Die Lösung von 1 g salzaurem Chlorphenylhydrazoacetaldoxim (1 Mol.) in 30 ccm Wasser und 5 ccm doppeltnormaler Salzsäure wird unter Eiskühlung mit der wässrigen Lösung von 0.62 g Natriumnitrit (2 Mol.) tropfenweise versetzt. Unter Aufschäumen scheidet sich aus der anfangs nur trüben Flüssigkeit sehr rasch der Azoxykörper glänzend krystallinisch und fast weiss ab. (0.76 g, Schmp. 100°.) Das wässrige Filtrat kuppelt mit α -Naphtolat.

Für die Analyse wurde er durch Zusatz von Petroläther zur Chloroformlösung zur Krystallisation gebracht: atlasglänzende, ganz schwach gelbliche (nahezu farblose) Nadeln vom Schmp. 101.5°. (Bad 95°.) Der Körper ist ziemlich unbeständig und kann daher nicht bis zur Gewichtsconstanz getrocknet werden; er wurde nach halbstündigem Liegen an der Luft und zwölftständiger Trocknung im Vaeuum über Schwefelsäure analysirt:

0.0859 g Sbst.: 0.2471 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.1793 g Sbst.: 0.2951 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.0578 g Sbst.: 10.2 ccm N (18.5°, 729 mm).

C₈H₈N₃O₂ Cl. Ber. C 44.96, H 3.75, N 19.67.

Gef. » 45.02, 44.89, » 3.92, 3.92, » 19.94.

Damit Stickstoffverlust bei der Analyse ausgeschlossen blieb, wurde das Verbrennungsrohr schon vor dem Einfüllen der Analysen-Substanz mit Kohlendioxyd beschickt. Der Stickstoff entweicht in zwei deutlich unterscheidbaren Zeitphasen.

Chlorphenylazoxyacetaldoxim ist in Wasser nicht unerheblich, in Benzol und Chloroform sehr leicht, in Petroläther schwer löslich. Es giebt die Liebermann'sche Reaction in typischer Weise und löst sich in Aetzlangen leicht auf. Siedendes Wasser zersetzt es unter Bildung eines dampfflüchtigen, stechend pseudonitrolartig riechenden Körpers.

Dass das bei seiner Darstellung entweichende Gas *Stickoxydul* ist, bewies man durch einen besonderen, unter Luftabschluss durchgeführten Versuch, bei welchem dasselbe in einem mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Azotometer gesammelt wurde. Das in Folge seiner Wasserlöslichkeit etwas hinter der berechneten Menge zurückbleibende Gas entflammte einen glimmenden Spahn und war sauerstofffrei, denn es bräunte sich nicht beim Mischen mit Stickoxyd.

Da wir über die

Constitution des Parachlorphenylazoacetaldoxims,

bezw. des entsprechenden Hydrazokörpers, als wir dieselben zuerst aus Phenylazoacetaldoxim und Salzsäure erhielten, noch im Unklaren waren, so wurden zunächst

Analytische Versuche über den Ort des Chloratoms im Chlorphenylazoacetaldoxim

ausgeführt. Dass dasselbe sich nicht am Stickstoffatom befindet, geht schon daraus hervor, dass kochende Salzsäure kein Chlor in Freiheit setzt.

Die Atomgruppe C₆H₄^{Cl}_{N₂} giebt sich zu erkennen, wenn man die eisessigsäure, etwas α-Naphtylamin enthaltende Lösung des Chlorphenylazoacetaldoxims mit Salzsäure versetzt und aufkocht; dabei färbt sich die Lösung tiefviolet, denn es spaltet sich Chlorphenyldiazoniumchlorid ab, welches durch das anwesende α-Naphtylamin in Form des Azofarbstoffs¹⁾ festgelegt wird. Nach dem Alkalisiren und

¹⁾ Das unseres Wissens bisher unbekannte Parachlorphenylazo-α-naphtylamin, C₆H₄Cl.N₂.C₁₀H₈.NH₂, entsteht beim Eingießen einer Lösung von Parachlorphenyldiazoniumsalz in eine alkoholisch-wässrige, mit überschüssigem Kaliumacetat versetzte α-Naphtylaminlösung. Braune, glänzende Nadeln

Abblasen überschüssigen Naphtylamins mit Wasserdampf bleibt die braune, durch ein violetrothes Chlorhydrat charakterisirte Farbbasis zurück.

Jeder Zweifel über die Function des Chloratoms im Chlorphenyl-azoacetaldoxim musste schwinden, als man das Verhalten desselben gegen kochende, verdünnte Schwefelsäure untersuchte. 6 g wurden mit 30 ccm Schwefelsäure (1:3 Vol. Wasser) unter Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange am absteigenden Kühler erhitzt, als das Condensat noch saure Reaction zeigte. Das Oxim geht allmählich unter Stickstoffentwicklung und Harzabscheidung mit anfangs dunkelbraunvioletter, später hellbrauner Farbe in Lösung. Kolbenrückstand = R. Als man durch das mit gelben Oeltropfen durchsetzte Destillat A nach Zusatz überschüssiger Natronlauge einen Dampfstrom sendete, nahm er ein intensiv nach Anis riechendes, chlorhaltiges Oel (0.85 g) mit sich, welches sich als *Parachlordiazobenzolimid*, $C_6H_4Cl.N_3$, erwies. 2 Tropfen davon wurden mit 5 Tropfen Eisessig verdünnt, ohne Kühlung mit 6 Tropfen rauchender Salpetersäure (Vol.-Gew. = 1.51) versetzt, 1 Minute schwach erwärmt, in Wasser gegossen und der fest ausfallende Niederschlag bis zur Schmelzpunktconstanz aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Hellstrohgelbe, lange, bei $61.5 - 62.5^\circ$ schmelzende Nadeln (offenbar ein nitritires Parachlordiazobenzolimid), welche vermutlich Krystallalkohol enthalten, denn sie verlieren nach kurzem Aufbewahren (unter Erniedrigung des Schmelzpunktes) ihren Glanz, um ihn beim Umkrystallisiren aus Alkohol wieder anzunehmen. Heisser Alkohol löst spielend, kalter ziemlich schwer, Petroläther mässig, sehr leicht lösen Benzol und Aether.

Dies Nitrirungsproduct erwies sich mit einem aus (auf gewöhnliche Art dargestellten) *p*-Chlordiazobenzolimid in gleicher Weise bereiteten Präparat in jeder Beziehung identisch.

Nach Entfernung des Chlordiazobenzolimids wurde das »Destillat A« mit Schwefelsäure übersäuert und mit Wasserdampf behandelt, welcher ein Gemisch von *Parachlorphenol* und *Essigsäure* mit sich nahm. Die Trennung beider erfolgte dadurch, dass man durch das mit Natron genau neutralisirte Condensat einen Dampfstrom schickte; das Chlorphenol ging über, die Säure blieb zurück. Ersteres (0.17 g) wurde als reines Benzoylparachlorphenol — atlasglänzende, constant bei 87° schmelzende, mit einem Vergleichspräparat durchgängig übereinstimmende Nadeln — identificirt. Die Essigsäure kam (durch Eindampfen der rückständigen Lösung) als reines Natriumacetat (1.9 g)

(aus erkaltendem Benzol), Schmp. $187.5 - 188^\circ$. Das Chlorhydrat bildet dunkelvioletrothe, feine, verfilzte Nadeln.

0.9795 g Sbst.: 11.2 ccm N (24° , 722 mm).

$C_{16}H_{12}N_3Cl$. Ber. N 14.92. Gef. N 14.96.

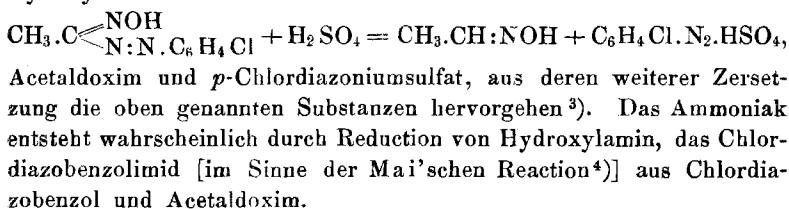
zur Abscheidung. Wegen der Wichtigkeit des Essigsäurenachweises für die Constitutionsfrage¹⁾ begnügte man sich nicht mit qualitativen Reactionen, sondern stellte auch das Silbersalz in reinem Zustande dar. Analyse desselben:

0.2224 g Sbst.: 0.1438 g Ag.

Ber. Ag 64.67. Gef. Ag 64.66.

Der von viel braunem Harz abfiltrirte Kolbenrückstand R (s. oben) gab direct an Aether nur 0.3 g undefinirbarer Substanz (braunes, schmieriges Oel), nach dem Alkalisiren aber 0.8 g von fast reinem, schön krystallinisch erstarrendem *Parachlororanilin* ab, welches, einmal mit Dampf destillirt, constant bei 71° schmolz und sich auch im Uebrigen mit einem Sammlungspräparat identisch erwies. Nach erschöpfendem Ausäthern blieben in R neben wenig Ammoniak sehr erhebliche Mengen *Hydroxylamin* zurück (nachgewiesen mit Fehling's Reaktiv, Sublimat, Benzoylchlorid).

Als Producte der Säurespaltung des Chlorphenylazoacetaldoxims sind also aufgefunden worden: Stickstoff, Parachlordiazobenzolimid, Parachlorphenol, Parachloranilin, Essigsäure, Hydroxylamin und sehr wenig Ammoniak²⁾. Ohne Zweifel sind die primären Producte der Hydrolyse



Entscheidend für die Beurtheilung der Natur der aus Phenylazoacetaldoxim und Salzsäure entstehenden chlorhaltigen Substanz war die

Synthese des Parachlorphenylazoacetaldoxims²⁾.

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2 + \text{C}_6 \text{H}_4 \text{Cl} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{Cl}$
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{N} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{Cl} + \text{CH}_2 \text{N}_2 = \text{N}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{NOOC}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{Cl}$
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{NOOC}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{NOH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{Cl} + \text{CH}_2\text{O}$

¹⁾ Vgl. die Dissertation v. J. Grob. S. 90.

²⁾ Als durch eine alkalisierte Lösung von 5.5 g Hydroxylaminchlorhydrat 3½ Stdn. Luft durchgesaugt wurde, gab die mit Salzsäure beschickte Vorlage 0.015 g Verdampfungsrückstand, welcher Hydroxylamin, aber kein Ammoniak enthielt.

³⁾ Vergl. die vorhergehende Mittheilung.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 1685 [1892] und Bamberger, ibid. 32, 1548 [1899].

Nitroacetaldehyd-p-Chlorphenylhydrazon, CH₃.C(NO₂).N.NH.C₆H₄.Cl, dargestellt durch Combination von *p*-Chlordiazobenzolacetat mit Iso-nitroäthan unter genauer Befolgung der von Bamberger¹⁾ für das Nitroacetaldehydrazon ausgearbeiteten Vorschrift. Mengenverhältnisse: 5 g Nitroäthan, 2.6 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser, 8.4 g Chloranilin, 4.68 g Natriumnitrit, 17 ccm concentrirte Salzsäure, 30 g krystallisiertes Natriumacetat und 2 Liter Wasser. Die Ausscheidung ist auch in diesem Falle direct krystallinisch, wenn man durch möglichst langsamem Zusatz der alkalischen Nitroparaffinlösung zum Diazosalz dafür Sorge trägt, dass das in Freiheit gesetzte Isonitroäthan genügend Zeit zur Kuppelung mit Chlordiazobenzol findet und sich nicht zu dem (nicht kuppelungsfähigen²⁾) Nitroäthan zurückisomerisirt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Schmelzpunkt des Rohproduktes 118°.

Aus erkaltendem Alkohol orangegelbe, diamantglänzende, bei 126—127° (Bad 120°) unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Siegender Alkohol und Benzol lösen sehr leicht, siedendes Ligroin leicht.

0.2458 g Sbst.: 0.1627 g AgCl.

C₈H₈N₃O₂Cl. Ber. Cl 16.62. Gef. Cl 16.35.

*Parachlorphenylazoäthyllidennitronsäuremethylester,
CH₄.C(:NOOCH₃)N:N.C₆H₄.Cl.*

Man trägt 9.1 g Nitroacetaldehyd-Chlorphenylhydrazon in die ätherische Lösung von 1.85 g Diazomethan ein (Stickstoffentwicklung), filtrirt nach mehrätigem Stehen die inzwischen roth gewordene Flüssigkeit von geringen Mengen weißer Polymethylenflocken ab, entfernt den grössten Theil des Aethers auf dem Wasserbade, den Rest im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, zieht die in rosettenartiger Anordnung hinterbleibenden, auf Thon getrockneten und mit etwas Aether gewaschenen Krystallblätter zur Beseitigung von wenig Chlorphenylazocetaldoxim mit Natronlauge aus und krystallisiert sie aus heissem Petroläther um. Verarbeitung der Mutterlauge wie beim (chlorfreien) Stammkörper (s. oben).

Orangerothe, dünne, bronceglänzende Blätter vom Schmp. 112—112.5°, ziemlich leicht in kochendem, weniger in kaltem Petroläther,

¹⁾ Diese Berichte 31, 2629 [1898].

²⁾ Bamberger und Schmidt, diese Berichte 31, 2627 [1898] und 33, 2044 [1900]; vgl. auch Hantzsch und Kissel, diese Berichte 32, 3146, [1899].

leicht in kochendem, viel schwerer in kaltem Alkohol und ganz leicht in Aether und Benzol löslich.

0.2553 g Sbst.: 0.1573 g AgCl.

$C_9H_{16}N_3O_2Cl$. Ber. Cl 15.53. Gef. Cl 15.23.

Parachlorphenylazoacetaldoxim, $CH_3.C(:NOH)N:N.C_6H_4.Cl$.

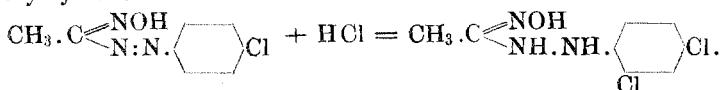
In kochendes Wasser eingetragen, schmilzt der Chlorphenylazoäthyllidennitronsäureester zu einem rothen Oel, das nach einigen Minuten wieder erstarrt. Neben Formaldehyd, welcher auch diesmal wieder in Form des reinen *p*-Nitrophenylhydrazons (Schmp. 180—181°) zur Abscheidung kam, trat ein azobenzolartiger Geruch auf. Nach halbstündigem Kochen war der Ester vollständig in Formaldehyd und das in der Ueberschrift bezeichnete Oxim zerlegt, denn die in Wasser suspendirten Krystalle lösten sich bis auf eine unwesentliche Trübung rückstandslos in Natronlauge auf.

Das Oxim wurde aus kochendem Benzol umkrystallisiert und erwies sich durch den bei 187—188° liegenden Schmelzpunkt, sowie alle übrigen Eigenschaften identisch mit dem aus dem oben beschriebenen Product der Einwirkung von Salzsäure auf Phenylazoacetaldoxim durch Eisenchlorid erhaltenen Präparat. Der Identitätsnachweis erstreckte sich auch auf die Benzoylderivate¹⁾.

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

12. Eug. Bamberger und Johannes Frei:
Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Arylazoacetaldoxime²⁾.
(Eingegangen am 17. December 1901.)

Salzsäure verwandelt *p*-Chlorphenylazoacetaldoxim in *o,p*-Dichlorphenylhydrazoacetaldoxim:



o,p-Dichlorphenylhydrazoacetaldoxim, $CH_3.C(:NOH).NH.NH.C_6H_3Cl_2$.

2 g fein zerriebenes *p*-Chlorphenylazoacetaldoxim³⁾ werden mit 20 ccm rauchender Salzsäure schwach erwärmt; nach kurzer Zeit

¹⁾ Die nachfolgende Arbeit von Bamberger und Frei bildet die unmittelbare Fortsetzung dieser Mittheilung.

²⁾ Theoretisches in der mittelbar vorhergehenden Arbeit von Bamberger. Die nachfolgende Arbeit ist die unmittelbare Fortsetzung der voranstehenden von Bamberger und Grob. Genaueres in der Dissertation von Frei, Zürich 1899. Druck von Hans Fischer.

³⁾ Vergl. die vorangehende Mittheilung von Bamberger und Grob.