

übrigen Sauerstoff-Alkyläther. (Rothe Lösung, sehr bald Abscheidung eines weissen Krystallbreies der gechlorten Hydrazobase). Er riecht genau so wie die beiden anderen O-Alkyläther.

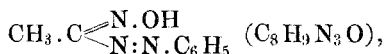
Hrn. E. Rüst danken wir auch an dieser Stelle für seine thatkräftige Unterstützung.

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

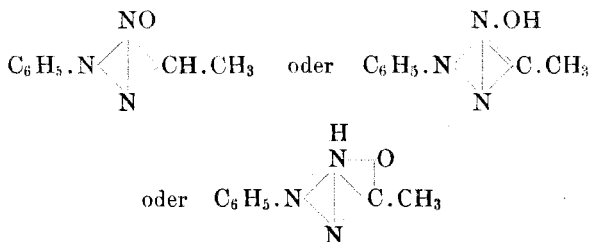
113. Eug. Bamberger: Ueber Voswinckel's Triazanderivate¹⁾.

(Eingegangen am 10. Februar 1902.)

Hr. Dr. M. M. Richter, der verdienstvolle Herausgeber des Lexikons der Kohlenstoffverbindungen, machte mich vor einigen Tagen darauf aufmerksam, dass das kürzlich von Grob und mir²⁾ beschriebene Phenylazoacetaldoxim,



wahrscheinlich identisch sei mit dem vor etwa 2 $\frac{1}{2}$ Jahren von Voswinckel entdeckten Phenyläthylidenoxycyclotriazan³⁾, welches unter der Formel



in die Litteratur eingeführt wurde. Folgende Gegenüberstellung der sowohl von Voswinckel als von mir (auf ganz verschiedenen Wegen) dargestellten Verbindungen lässt keinen Zweifel an deren Identität:

¹⁾ Vgl. über den gleichen Gegenstand die Mittheilung auf Seite 689 dieses Heftes. D. Red.

²⁾ Diese Berichte 35, 67 [1902]; s. auch die vorangehende Mittheilung.

³⁾ Diese Berichte 32, 2481 [1899]; 33, 2793 [1900]; 34, 2349 [1901].

	Voswinckel	Bamberger
I. $C_8H_9N_3O$	Schmp. 116°	Schmp. 117—118° (Bad 105°)
II. $C_8H_{11}N_3O$	» 130°	» 128° (Bad 123°)
III. $C_{15}H_{14}N_4O_2$	» 127°	» 123.5—124° (Bad 110°)
IV. $C_8H_{10}N_3OCl$	» 131°	» 129°
V. $ClH-SaIz$	» 174°	» 169°
VI. $C_8H_8N_3OCl$	» 189°	» 187—188° (Bad 175°)
VII. $C_9H_{11}N_3O$	» 90°	» 96—96.5° (Bad 70°)
(unlöslich in Wasser)		(zieml. leicht lösl. in heissem Wasser)
VIII. $C_9H_{11}N_3O$	Sdp. 135° (14 mm)	Sdp. 133—134° (12 mm)
rothes Oel		rothes Oel.

Dass mir die Identität von Voswinckel's und meinen Verbindungen entgangen ist, hat seinen Grund darin, das Voswinckel die Natur der von ihm entdeckten Substanzen nicht hinreichend erkannt und dieselben daher unter unzutreffenden Formeln und Namen beschrieben hat. Dass dem sogenannten Phenyläthylidenoxycyclotriazan keine der obigen drei, von Voswinckel ihm beigelegten Symbole zukommt, dass es vielmehr die in dem Namen Phenylazoacetaldoxim ausgedrückte Formel $(CH_3.C \begin{smallmatrix} \text{N.OH} \\ \text{N:N.C}_6H_5 \end{smallmatrix})$ besitzt, glaube ich, auf verschiedenen, von einander unabhängigen Wegen so sicher festgestellt zu haben, dass ich hoffe, auch Hr. Voswinckel wird sich der Beweiskraft meiner Argumente nicht verschliessen. Natürlich sind auch die Formeln und Namen der zahlreichen anderen (in obiger Tabelle nicht aufgeführten) Voswinckel'schen Verbindungen abzuändern; in welchem Sinne — ergibt sich, nachdem der Stammkörper als Phenylazoacetaldoxim erkannt ist, von selbst. Das Fragezeichen, das Voswinckel hinter die Formel des Phenyltriazans, $C_6H_5.N < \begin{smallmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$, gesetzt hat¹⁾, dürfte jetzt noch berechtigter sein als bisher.

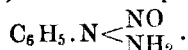
In Bezug auf die Unterschiede in den Angaben von Voswinckel und von mir sei bemerkt, dass ich nach Empfang des Briefes von Hrn. Richter die (uncorrigirten) Schmelzpunkte der Mehrzahl der in obiger Tabelle angeführten Körper (I, II, III, VI, VII) sorgfältig nachgeprüft und meine früheren Beobachtungen durchweg bestätigt habe. Der Schmelzpunkt des Phenylazoacetaldoxims (der Stammsubstanz der ganzen Reihe) liegt eher etwas ($1/2$ —1°) höher als früher angegeben — nicht aber tiefer, wie man nach Voswinckel meinen sollte. Die Angaben des Letzteren in Bezug auf die Verbindungen III und VI sind ein wenig zu hoch. Bei den Hydrazobasen II und IV sind die Unterschiede im Schmelzpunkt ohne Bedeutung, weil der Letztere sehr stark von der Erhitzungsart abhängig ist; Phe-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2489 [1899].

nylhydrazoacetaldoxim (II) beispielsweise schmilzt, je nachdem es in ein Bad von 123° oder aber von 128° eingetaucht wird, bei 128° bezw. 130°; erhitzt man von 40° allmählich weiter, so verflüssigt es sich schon bei 122°.

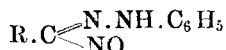
Nicht unerhebliche Unterschiede bestehen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, zwischen Voswinkel's und meinen Angaben in Bezug auf den Phenylazoacetaldoximmethylläther¹⁾ (VII); ich zweifle indess nicht, dass Hr. Voswinkel die von mir gegebene (bei kürzlicher Nachprüfung als richtig befundene) Charakteristik nach erneuter Darstellung dieses Körpers vollauf bestätigen wird.

Voswinkel erhielt sein sogenanntes Phenyläthylidenoxycyclotriazan (Phenylazoacetaldoxim) auf ganz andere Weise wie Grob und ich, nämlich durch Condensation von Acetaldehyd (in Form von Aldehydammoniak verwendet) und Nitrosophenylhydrazin,

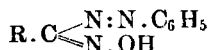


Auf Grund einer kürzlich mit Dr. Pemsel abgeschlossenen, bald zu veröffentlichenden Untersuchung über Nitrosirung von Aldehydrazonen bin ich in der Lage, erklären zu können, wie das Phenylazoacetaldoxim unter Voswinkel's Händen entstand:

Aldehydrazone lassen sich mit »Salpetrigsäureanhydrid« oder Amylnitrit in »echte« Nitrosoderivate

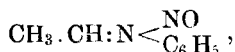


umwandeln — äusserst veränderliche Körper — welche mit charakteristischer Leichtigkeit zu Arylazoaldoximen

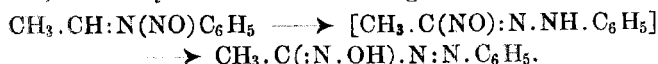


isomerisierbar sind. Die Umlagerung erfolgt bisweilen — und zwar gerade bei dem hier in Betracht kommenden Acetaldehydrazon — so rasch, dass die Nitrosohydrazone überhaupt nicht, sondern statt ihrer nur die isomeren Azoaldoxime erhalten werden.

Die Voswinkel'sche Phenylazoacetaldoximsynthese ist nun im Grunde genommen nichts Anderes als ein eigenartiges Beispiel dieser von Pemsel und mir aufgefundenen Reaction: aus Acetaldehyd und Nitrosophenylhydrazin entsteht zuerst das Condensationsproduct

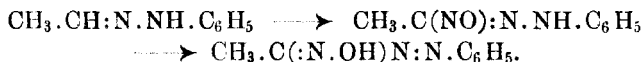


welches sich dann (vielleicht die Zwischenstufe des C-Nitrosohydrazons passirend) in Phenylazoacetaldoxim umlagert:



¹⁾ s. über diesen die vorangehende Mittheilung von Bamberger u. Frei.

Wie ich mit Dr. Pemsel vor einiger Zeit gefunden habe, lässt sich Phenylazoacetaldoxim mit Leichtigkeit durch Nitrosirung des Acetaldehydrazons erhalten:



Bei Voswinckel vollzieht sich dieselbe Nitrosirung bezw. Oximirung des Acetaldehydrazons intramolekular, welche in unserem Falle extramolekular verläuft.

Möglich übrigens, dass bei Voswinckel's Versuch das Nitroso-phenylhydrazin zunächst zu salpetriger Säure und Phenylhydrazin hydrolysirt wird, und dass dann das aus Letzterem und dem Acetaldehyd erzeugte Aldehydrazon nitrosirt und oximirt wird. Welche von diesen Erklärungen man bevorzugt, ist ziemlich belanglos, da sie sich principiell nicht wesentlich von einander unterscheiden.

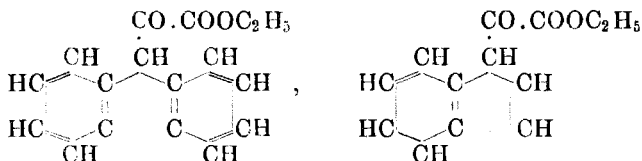
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eigenöss. Polytechnicums.

114. Wilhelm Wislicenus und Alfred Densch: Ueber den Fluorenoxalester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. Februar 1902.)

Ueber die Synthese des Fluorenoxalesters aus Fluoren und Oxalester mit Hilfe von Natriumäthylat und des in analoger Weise entstehenden Indenoxalesters,



ist bereits früher berichtet worden¹⁾.

Da die in Angriff genommenen Versuche mit Arbeiten von Hrn. J. Thiele²⁾ über denselben Gegenstand zeitlich zusammenfielen, wurde nach einer Uebereinkunft mit ihm auf die weitere Bearbeitung des Indenoxalesters verzichtet.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Fluorenoxalesters haben wir den früheren Angaben nichts hinzuzufügen. In seinen Umsetzungen gleicht er völlig den β -Ketonsäureestern bezw. den Ketonoxalestern, wie die nachstehenden Mittheilungen zeigen. Im

¹⁾ Diese Berichte 33, 771 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 666, 851 [1900].