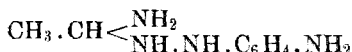


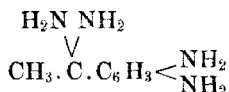
168. Eug. Bamberger und Johannes Frei:  
Ueber die Reduction der Nitroaldehydrazone.

(Eingegangen am 6. März 1902.)

Die einzige Literaturangabe, welche sich auf die Reduction der Nitroaldehydrazone bezieht, findet sich in einer Publication von Hallmann<sup>1)</sup>, nach dessen Beobachtung Nitroacetaldehyd-*m*-Nitrophenylhydrazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ , durch Zinn und Salzsäure zu einer Base  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4$  von der Constitutionsformel

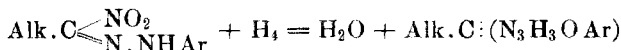


oder weniger wahrscheinlich



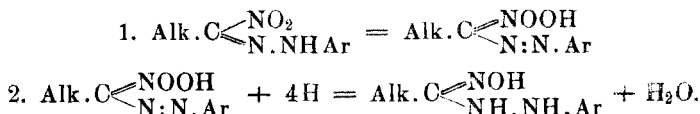
reducirt wird.

Wir haben gefunden, dass sich die Nitroaldehydrazone durch alkoholisches Schwefelammonium unter Verlust eines Sauerstoffatoms und Aufnahme zweier Wasserstoffatome gemäss der Gleichung



in farblose Basen überführen lassen, welche nichts anderes als Arylhydrazoaldoxime,  $\text{Alk} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{Ar} \end{smallmatrix}$ , sein können, denn sie werden durch Oxydationsmittel mit auffallender Leichtigkeit unter Einbusse zweier Wasserstoffatome in die kürzlich<sup>2)</sup> beschriebenen (aus Arylazoalkylidennitronsäuremethylestern neben Formaldehyd erhältlichen) Arylazoaldoxime,  $\text{Alk} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{Ar} \end{smallmatrix}$ , umgewandelt.

Da sich die Nitroaldehydrazone unter der Einwirkung von Hydroxylionen zu Nitronensäuren<sup>3)</sup> umlagern<sup>4)</sup>, so entspricht ihr Verhalten gegen Schwefelammonium den Gleichungen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 391 [1876].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 57, 67, 82 [1902], s. a. ibid. S. 756.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 45 [1902]

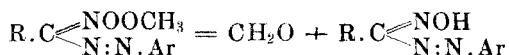
<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 2627 [1898] und 33, 2043 [1900].

Die Reducirbarkeit der Nitronsäuren zu Oximen



ist eine bereits von Hantzsch<sup>1)</sup> und von Bamberger<sup>2)</sup> festgestellte Thatsache.

Der Uebergang der Nitroaldehydrazone in die Arylhydrazoal-doxime ist eine allgemeine und meist befriedigend verlaufende Reaction, welche man wegen der Oxydirbarkeit der Hydrazobasen zu den Arylazoalldoximen auch zur Darstellung der Letzteren in der Regel benutzen wird; der früher angegebene Weg<sup>3)</sup> über die Arylazoalkylidennitronsäureester



ist viel mühsamer.

*Reduction von Nitroformaldehydrazon zu Phenylhydrazoformaldoxim<sup>4)</sup>,*



In eine Suspension von 15 g fein verriebenem  $\alpha$ -Nitroformaldehydrazon<sup>5)</sup> in 40 ccm absolutem, bei 0° mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol wird trockner Schwefelwasserstoff eingeleitet; man sorgt durch Wasserkühlung, dass die Temperatur 30–40° nicht übersteigt. Noch bevor alles Hydrazon in Lösung gegangen ist, scheiden sich unter allmählicher Aufhellung der Flüssigkeit lichtgelbe Krystalle aus. Sobald keine Selbsterwärmung mehr bemerkt wird, ist der Gasstrom abzustellen und das Reactionsproduct von der zuvor auf 0° abgekühlten Lösung L abzusaugen und mit wenig Alkohol nachzuwaschen. Dem Filterinhalt — einem Gemisch von Schwefel, Phenylhydrazoformaldoxim und eventuell etwas Dehydroformazylmercaptan — wird die Hydrazobase durch 40 ccm doppeltnormale Salzsäure entzogen; auf Zusatz gesättigter Kaliumacetatlösung fällt sie in fast weissen Krystallflocken aus (9.2 g, Schmp. 112.5–113°). Dem essigsäuren Filtrat liessen sich nur 0.5 g Harz entziehen. Die Lösung L hinterlässt als Verdunstungsrückstand 0.5 g mit Säure extrahirbares Phenylhydrazoformaldoxim, Schwefel, ein dickflüssiges, braunes Harz und 0.1 g Dehydroformazylmercaptan, welches bei der Behandlung mit Lauge und Luft als Formazylmercaptan,  $C_6H_5.N_2H \begin{smallmatrix} \text{C}_6H_5.N_2 \\ \text{C}_6H_5.N_2H \end{smallmatrix} \geq C.SH$ , mit rother Farbe in Lösung geht und auf Säurezusatz in grünschwarzen Flocken ausfällt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2252 [1896].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 58, 333 [1898].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 58, 67, 82 [1902].

<sup>4)</sup> An der Ausführung dieses Versuches hat sich Hr. Herbert Levinstein theilgenommen; vergl. dessen Dissertation (1900).

<sup>5)</sup> Vergl. diese Berichte 34, 580, 2002 [1901].

Es bildet sich durch Einwirkung des Schwefelammoniums auf das (so leicht<sup>1)</sup> aus Nitroformaldehydrazon entstehende) Nitroformazyl und wird bei anderer Gelegenheit beschrieben werden.

Phenylhydrazoformaldoxim krystallisirt aus erkaltendem Alkohol sehr reichlich in weissen, glänzenden Nadeln, welche sich bei 113.5° (Bad 110°) unter stürmischer Gasentwicklung zersetzen, in Alkohol und besonders Aceton in der Hitze sehr leicht, in der Kälte viel schwerer, in Petroläther und kaltem Wasser sehr wenig löslich sind. Mineralsäuren nehmen es spielend auf. Da es durch siedende Solventien (namentlich rasch durch Wasser) zersetzt wird, so vermeide man längeres Erwärmen beim Umkrystallisiren und bewerkstellige dasselbe lieber durch Zusatz von Petroläther zur kalten Acetonlösung.

Auch fälle man die Base aus mineralsaurer Lösung mit Acetaten aus, nicht mit Aetzlaugen, denn Letztere bewirken bei Luftgegenwart rasche Oxydation.

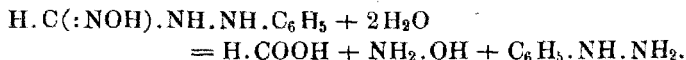
0.1755 g Sbst.: 0.3561 g CO<sub>2</sub>, 0.0946 g H<sub>2</sub>O. — 0.187 g Sbst.: 0.3815 g CO<sub>2</sub>, 0.1012 g H<sub>2</sub>O. — 0.1092 g Sbst.: 28 ccm N (18°, 725 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 55.63, H 5.96, N 27.88.

Gef. » 55.30, 55.63, » 5.98, 6.01, » 28.22.

Phenylhydrazoformaldoxim ist leicht veränderlich. In kochendem Wasser löst sich die farblose Base zunächst klar und mit goldgelber Farbe auf, sehr bald aber trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Oeltropfen und Entwicklung von Ammoniakgeruch; bei rechtzeitiger Unterbrechung kann man mittels  $\alpha$ -Naphtol die Anwesenheit von Diazobenzol nachweisen; die erkaltete und filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Fehling's Reagens nach einigen Secunden dunkel grünbraune Flocken ab (Reagensglasversuch, ebenso der folgende).

Noch rascher wird die Base beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zersetzt. Die anfangs himbeerrothe Lösung enthält nach wenigen Augenblicken Diazoniumsalz (später Phenol) und entwickelt Ameisensäure enthaltende Dämpfe; in der nach dem Erkalten filtrirten und sauer ausgeätherten Flüssigkeit ist sowohl Ammoniak wie Hydroxylamin nachweisbar. Die primäre Zersetzung entspricht wohl im Wesentlichen der Gleichung:

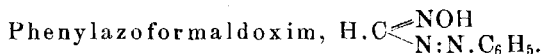


Die Entstehung von Ammoniak und Diazobenzol dürfte auf die wechselseitige Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin zurückzuführen sein; bei grösserem Versuchsmaassstab würde sich vermuthlich auch Diazobenzolimid nachweisen lassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 580 [1901].

Schüttelt man die Hydrazobase mit Aetzlauge und Luft, so geht sie ziemlich rasch unter Oxydation (und Bildung von Ammoniak) mit orangebrauner Farbe in Lösung.

Die Ausbeute an Phenylhydrazoformaldoxim scheint grösser zu sein, wenn man die  $\beta$ -Modification des Nitroformaldehydrazons zur Reduction benutzt; so wurden aus 5.8 g der Letzteren 4.7 g Hydrazobase, dagegen bei einem weiteren Versuch aus 30 g  $\alpha$ -Nitroformaldehydrazon nur 13 g (direct reines) Reductionsproduct erhalten; dafür liessen sich in letzterem Falle 5.5 g Formazylmercaptan isoliren, das sich in Form der farblosen Dehydroverbindung zum Theil in der Lösung L (s. oben), zur Hauptsache aber in dem nach der Säureextraction des Phenylhydrazoformaldoxims hinterbleibenden Schwefel vorfand. Die Verbindung liess sich in oben angedeuteter Weise mittels Lauge und Luft in Lösung bringen; das Formazylmercaptan wurde mit Säure ausgefällt und durch Krystallisation aus Chloroform-Petroläther gereinigt.



9.2 g Phenylhydrazoformaldoxim, in 55 ccm doppelt normaler Salzsäure + 90 ccm Wasser gelöst, schieden, als sie unter Eiskühlung mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Eisenchlorid versetzt wurden, das Azooxim sehr bald als Brei orangegefärbter Nadeln aus. Nach halbstündigem Stehen im Kühlschrank wurde der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen, auf Thon unter Lichtabschluss getrocknet und in nicht zu grossen Portionen aus siedendem Ligroin, welches sehr gut löst, bis zur Schmelzpunktconstanz umkrystallisirt (4.7 g), wobei etwas schwarzes, in Ligroin unlösliches Harz hinterbleibt.

Dunkel goldgelbe, wollige, verfilzte Nadeln, bei 94° ohne Gasentwicklung schmelzend, in Aether, Alkohol, Aceton ganz leicht, in Petroläther und kaltem Ligroin schwierig und noch schwieriger in kaltem Wasser löslich. Kochendes Wasser nimmt es klar auf und setzt es beim Erkalten als Nadelbrei (in ein wenig zersetztem Zustand) wieder ab. Verdünnte Aetzlaugen lösen es unschwer auf und scheiden es auf Säurezusatz aus.

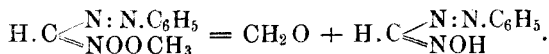
0.1861 g Sbst.: 0.3846 g CO<sub>2</sub>, 0.0804 g H<sub>2</sub>O. — 0.0872 g Sbst.: 22.2 ccm N (19°, 734 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 56.37, H 4.70, N 23.19.

Gef. » 56.37, » 4.79, » 23.21.

Das Azooxim ist viel beständiger (z. B. gegen kochendes Wasser) als der Hydrazokörper. Erhitzt man es mit verdünnten Mineralsäuren, so zersetzt es sich sehr rasch in Diazoniumsalz (dann Stickstoff und Phenol), Ammoniak, Hydroxylamin, Ameisensäure und höchst wahrscheinlich auch Formaldehyd, dessen Geruch bei Beginn des (Reagens-

glas-)Versuches deutlich wahrnehmbar schien. Dieselben Producte bilden sich bei der Behandlung des Phenylazomethylennitronsäuremethylesters<sup>1)</sup> mit kochenden Säuren, wobei er sich offenbar zunächst in Formaldehyd und Phenylazoformaldoxim spaltet:

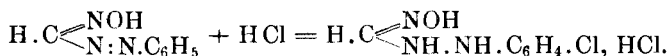


Dieses zersetzt sich dann weiter im Sinne der Gleichung:



zu Diazoniumsalz, Formaldehyd und Hydroxylamin, welch' Letztere sich theilweise zu Ameisensäure und Ammoniak umsetzen.

Uebergiesst man Phenylazoformaldoxim mit rauchender Salzsäure, so löst es sich zunächst mit dunkelrother Farbe, erstarrt aber sehr rasch nach Art der anderen Arylazoaloxime<sup>2)</sup> zu einem Brei farbloser Krystalle, welche zweifellos salzsaures Chlorphenylhydrazoformaldoxim sind:



Das aus der wässrigen Lösung des Letzteren mittels Kaliumacetat gefällte (basische) Chlorphenylhydrazoformaldoxim ist mittels Eisenchlorid leicht zum Chlorphenylazoformaldoxim,  $\text{H.C} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Cl} \end{smallmatrix}$ , oxydirbar, einer gelben Säure, deren Untersuchung noch aussteht. Es unterliegt keinem Zweifel, dass man auch vom Phenylazoformaldoxim ausgehend durch systematische Behandlung mit Salzsäure resp. mit Eisenchlorid die den Arylazooximen eigenthümliche, unlängst beschriebene<sup>3)</sup> Reactionsreihe durchlaufen kann.

*Reduction von Nitroacetaldehydphenylhydrazon zu Phenylhydrazoacetaldoxim,*



0.5 g fein zerriebenes Nitroacetaldehydphenylhydrazon wurden in 4 ccm bei Zimmertemperatur mit Ammoniak gesättigtem absolutem Alkohol suspendirt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff gingen die Krystalle allmählich grösstentheils in Lösung, aber, noch bevor die Flüssigkeit vollständig klar geworden, begannen sich bereits hellgelbe Blättchen der Hydrazobase auszuschcheiden. Nach einstündigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff wurden dieselben abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, und, nachdem

<sup>1)</sup> Bamberger und Schmidt, diese Berichte 34, 577, 589 [1901].

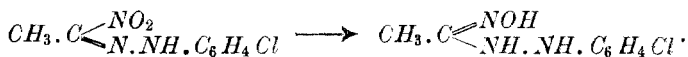
<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 59, 74, 82, 86 [1902]. <sup>3)</sup> ibid. S. 68.

der dabei zurückbleibende Schwefel durch Filtration entfernt war, durch Zusatz von concentrirter Sodalösung und zum Schluss von Kaliumacetat wieder abgeschieden. Einmal aus siedendem Benzol umkrystallisirt, war die Base ganz weiss und analysenrein. Sie wurde durch den bei 128° liegenden Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften mit dem kürzlich beschriebenen<sup>1)</sup> Phenylhydrazoacetaldoxim identificirt. Der Verdunstungsrückstand des alkoholischen Filtrats jener hellgelben Blättchen gab an verdünnte Salzsäure noch weitere, nicht unerhebliche Mengen des nämlichen Reactionsproducts ab. Die Gesamtausbeute bleibt nur wenig hinter der berechneten zurück.

Als man den Versuch unter Verwendung von soviel alkoholischem Ammoniak wiederholte, dass das Nitrohydrazon von demselben vollständig (mit orangerother Farbe) gelöst wurde, fiel beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff nur ein ganz geringer, aus Schwefel bestehender Niederschlag aus; beim Eindampfen färbte sich die lichtgelbe Lösung allmählich wieder dunkler, und auf Wasserzusatz schied sich nach genügendem Einengen ein bräunlicher, harziger Körper ab, welchem durch Salzsäure kein Hydroacetaldoxim entzogen wurde; wohl aber löste sich ein beträchtlicher Theil in verdünnter Natronlauge auf und fiel beim Ansäuern in gelben, verfilzten Nadelchen wieder aus. Er erwies sich als Phenylazoacetaldoxim<sup>2)</sup>,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NOH} \end{smallmatrix}$  nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Lignoïn war dasselbe analysenrein (Schmp. 117.5—118.5°). Die ursprünglich erzeugte Hydrazobase hatte sich während der Aufarbeitung offenbar durch den Luft-sauerstoff oxydirt.

Natriumamalgam oder Zinkstaub scheinen auf die kalte, alkalische Lösung des Nitroacetaldehydrazons nur äusserst langsam einzuwirken.

*Reduction von Nitroacetaldehyd-p-Chlorphenylhydrazon zu  
p-Chlorphenylhydrazoacetaldoxim,*



0.5 g des Hydrazons werden in 2 ccm alkoholischem Ammoniak suspendirt und ohne Kühlung mit Schwefelwasserstoffgas reducirt. Noch bevor alle Krystalle in Lösung gegangen sind, fällt die Hydrazobase als dicker, krystallinischer, nach dem Waschen mit wenig Alkohol rein weisser Niederschlag aus. Man verfährt im Uebrigen wie oben und erhält in sehr befriedigender Ausbeute das p-Chlorphenylhydrazoacetaldoxim, welches, mit Kaliumacetat aus der salzsauren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 72 [1902]; s. auch S. 756.

<sup>2)</sup> ibid. S. 70; s. auch S. 756.

Lösung ausgefällt und einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, rein ist (Schmp. 129°). Es wurde mit einem auf anderem Wege<sup>1)</sup> dargestellten Präparat identificirt.

*Reduction des Nitroacetaldehyd-2.4-Dichlorphenylhydrazons zu  
2.4-Dichlorphenylazoacetaldoxim,*



Die Ausführung entsprach den Angaben des vorigen Versuchs; wieder wurden auf 0.5 g Hydrazon 2 ccm alkoholisches Ammoniak verwendet. Auch beim Durchleiten des Schwefelwasserstoffs blieb in diesem Falle ein grosser Theil der suspendirten Substanz ungelöst; die Menge derselben, zunächst sich vermindernd, schien sogar bei längerer Einwirkung des Gases etwas zuzunehmen. Als der Niederschlag nach 20 Minuten abgesaugt wurde, behielt er seine hellgelbe Farbe auch beim Auswaschen mit Alkohol bei — ein Zeichen, dass kein Hydrazokörper vorlag. In der That war durch Salzsäure nichts in Lösung zu bringen, während halbnormale Natronlauge den grössten Theil des Reactionsproducts unter Zurücklassung von etwas Schwefel aufnahm. Beim Ansäuern fielen voluminös-gallertartige, orangegelbe Flocken aus, welche durch Krystallisation aus heissem Benzol die Form seidenglänzender, verfilzter, lachsfarbiger Nadeln vom constanten Schmp. 207° annahmen und sich mit dem unlängst beschriebenen<sup>1)</sup> *o,p*-Dichlorphenylazoacetaldoxim übereinstimmend erwiesen. Die Ausbeute ist recht gut.

Bei der Behandlung der Acetonlösung dieses Körpers mit Zinkstaub und wässrigem Salmiak entstand das Dichlorphenylhydrazoacetaldoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{NH.NH.C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{smallmatrix}$ <sup>2)</sup> (Schmp. 138°).

*Reduction des Nitroacetaldehyd-2.4.6-Trichlorphenylhydrazons zu  
2.4.6-Trichlorphenylhydrazoacetaldoxim,*



Als 2.5 g des Hydrazons in 8 ccm alkoholisches Ammoniak eingetragen wurden, gingen dieselben grösstentheils mit schwarzrother Farbe in Lösung, um sich alsbald in Form eines dunkelrothen Krystallbreies (Ammoniumsalz?) wieder abzuscheiden. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff verschwand derselbe innerhalb weniger Minuten; unmittelbar darauf aber fiel ein dicker, heller Niederschlag aus, welcher sich bei fortgesetzter Reduction noch beträchtlich vermehrte. Wir saugten ihn ab, wuschen ihn mit wenig Alkohol, bis er weiss

<sup>1)</sup> ibid. S. 75; s. auch S. 756.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 83 [1902].

war und behandelten ihn mit halbnormaler, heisser Salzsäure, wobei er unter Hinterlassung von wenig Schwefel in Lösung ging. Bei folgeweisem Zusatz von Natronlauge und Kaliumacetat fiel ein grauweißer Niederschlag (1.7 g vom Schmp. 154°) aus, welcher nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Benzol constant bei 156.5° schmolz und auch im Uebrigen beim Vergleich mit dem früher<sup>1)</sup> beschriebenen Trichlorphenylhydrazoacetaldoxim keinen Unterschied erkennen liess.

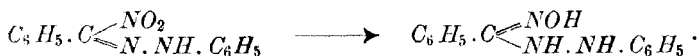
Eisenchlorid oxydirte die Base zu dem bei 185—186° schmelzenden Trichlorphenylazoacetaldoxim<sup>2)</sup>. Analyse des Hydrazokörpers:

0.1616 g Sbst.: 0.212 g CO<sub>2</sub>, 0.0469 g H<sub>2</sub>O. — 0.1528 g Sbst.: 22.4 ccm N (24°, 720 mm). — 0.208 g Sbst.: 0.3328 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>OCl<sub>3</sub>. Ber. C 35.75, H 2.98, N 15.64, Cl 39.66.

Gef. » 35.78, » 3.22, » 15.55, » 39.58.

*Reduction des Phenyl-Nitroformaldehydphenylhydrazons zu Phenylhydrazobenzaldoxim,*



Die Suspension von 4.5 g Phenylnitroformaldehydrazon in 10 ccm mit Ammoniak gesättigtem, absolutem Alkohol wird bei etwa 60° so lange der Wirkung eines Schwefelwasserstoffstroms ausgesetzt, bis die orangerothe Farbe der Krystalle in Gelb übergegangen ist. Man kühlt auf 0° ab, filtrirt und zieht den Rückstand so oft mit stark verdünnter Salzsäure aus, als der Ablauf noch auf Zusatz von Eisenchlorid eine Fällung des gleich zu beschreibenden Azoxims giebt. Das Hinterbleibende besteht aus Schwefel, welchem etwas beigemengtes Phenylazobenzaldoxim durch Lauge zu entziehen ist.

Die salzsaure Lösung scheidet auf Zugabe von Kaliumacetat das farblose Phenylhydrazobenzaldoxim ab, dessen Chlorhydrat in überschüssiger Salzsäure ziemlich schwer löslich ist. Wir haben die Base sogleich mittels Eisenchlorid zum

Phenylazobenzaldoxim, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · C(:NOH) · N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, oxydirt, von welchem gegen 3 g erhalten wurden — einschliesslich der aus dem alkoholischen Filtrat der Hydrazobase gewinnbaren Menge. Nach der Krystallisation aus Benzol-Ligroin war es rein.

Orange gelbe, bronceglänzende, verfilzte Nadelchen oder (aus verd. Alkohol) orangerothe, intensiv seideglänzende, leicht in Alkalien lösliche Nadeln, welche unter Aufschäumen bei 134—135°<sup>3)</sup> (corr., Bad 110°) schmelzen und sich in allen Stücken mit einem aus Benzaldehydrazon und Amylnitrit [nach einer demnächst mitzutheilenden Re-

<sup>1)</sup> ibid. S. 86.

<sup>2)</sup> ibid. S. 88.

<sup>3)</sup> Alle übrigen Schmelzpunkte sind uncorrectirt.



action] dargestellten Präparat identisch erweisen. Kochende, verdünnte Salzsäure spaltet Hydroxylamin ab.

*Reduction des Nitropropionaldehydphenylhydrazons zu Phenylhydrazopropionaldoxim,*



3 g Hydrazon, welche in 10 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol suspendirt waren, gingen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff allmählich unter Selbsterwärmung in Lösung; noch bevor dieselbe vollständig war, schied sich indess der Hydrazokörper aus. Als er nicht mehr zuzunehmen schien, wurde er abgesaugt, in verdünnter Salzsäure aufgenommen, vom Schwefel abfiltrirt und mit Kaliumacetat wieder gefällt. Anfangs ölig, erstarrte er bald zu schwach gelblichen Krystallen vom Schmp. 85—86° (1.4 g). Durch Zusatz von Petroläther zur Benzollösung wird er analysenrein erhalten.

In der alkoholischen Mutterlauge befinden sich weitere 0.3 g derselben Base (nach dem Eindunsten mit Salzsäure extrahirbar), ein wenig in Natronlauge lösliches Phenylazopropionaldoxim und ein rothes Harz.

Phenylhydrazopropionaldoxim bildet weisse, bei langsamer Ausscheidung diamantglänzende Nadeln, welche bei 87.5—88° (Bad 84°) zu einer orangerothern Flüssigkeit schmelzen. Aether und Alkohol lösen schon kalt ganz leicht, Benzol und Ligroin beträchtlicher erst beim Erhitzen, Petroläther ganz wenig. Im Vacuumexsiccator aufbewahrt, zersetzt sich die Base allmählich unter Braunfärbung.

0.1464 g Sbst.: 0.3251 g CO<sub>2</sub>, 0.0957 g H<sub>2</sub>O. — 0.0629 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 719 mm).

[C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 60.34, H 7.26, N 23.46.

Gef. » 60.56, » 7.45, » 23.81.

Phenylazopropionaldoxim,  $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nwarrow NOH \\ \nearrow N:N.C_6H_5 \end{smallmatrix}$

2.4 g des Vorigen wurden in stark verdünnter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 8.4 g sehr verdünntem, käuflichem Eisenchlorid versetzt. Trotz andauernder Kühlung war Gasentwicklung nicht zu vermeiden, und es schieden sich nur 0.7 g einer anfangs öligen, dann festen, aber harzigen Masse von grauschwarzer Farbe ab. Man löste den Niederschlag in Ligroin auf, liess das Lösungsmittel theilweise verdunsten, gab die dann ausgeschiedenen gelben Krystalle auf Thon, löste wieder in Ligroin, sammelte die beim Verdunsten hinterbleibenden, in der Mitte der Schale befindlichen, rein gelben Parthien und krystallisirte sie bis zur Schmelzpunktsconstanz aus Ligroin um.

Goldgelbe, seideglänzende, radial angeordnete Nadeln vom Schmp. 77.5–78°; glatt in Aetzlaugen löslich und durch Säuren wieder fällbar.

*Reduction des Nitrovaleraldehydphenylhydrazons zu Phenylhydrazovaleraldoxim,*



8 g Nitrovalerianaldehydrazon wurden in oben angegebener Weise mit Schwefelammonium ohne Kühlung reducirt. Die sich bald ausscheidende Hydrazobase wurde mittels verdünnter Salzsäure vom Schwefel getrennt und durch Kaliumacetat als sehr bald krystallinisch erstarrendes Oel gefällt (4.7 g, Schmp. 95–96°); in der alkoholischen Mutterlauge fanden sich noch 1 g desselben Körpers, geringe Mengen mit Natronlauge extrahirbaren Phenylazovaleraldoxims und ein roth-braunes Harz.

Phenylhydrazovaleraldoxim krystallisirt aus seiner mit etwas Petroläther versetzten Benzollösung in weissen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt unter Aufschäumen bei 100.5–101° (Bad 95°), bei langsamem Erhitzen etwas tiefer. Alkohol und Aether lösen die Krystalle schon in der Kälte, Benzol und Ligroin erst in der Hitze leicht auf; Petroläther löst sehr wenig. Die heissen Lösungen zersetzen sich bald (Gelbfärbung).

0.0821 g Sbst.: 15.8 ccm N (24°, 721 mm).

$C_{11}H_{17}N_3O$ . Ber. N 20.29. Gef. N 20.44.

Phenylazovaleraldoxim,  $C_4H_9.C \begin{smallmatrix} \nearrow NOH \\ \searrow N:N.C_6H_5 \end{smallmatrix}$ ,

fällt nach einigem Stehen in gelben Krystallflocken (2.2 g vom Schmp. 101–102°) aus, wenn man die Lösung von Phenylhydrazovaleraldoxim (2.5 g) in stark verdünnter Salzsäure unter Eiskühlung mit sehr verdünntem Eisenchlorid (7.5 g käuflichem) versetzt.

Aus erkaltendem Ligroin oder wässrigem Alkohol goldgelbe, seideglänzende, verfilzte, bei 103–103.5° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton und siedendem Ligroin, schwer löslich in kaltem Ligroin.

0.0809 g Sbst.: 15.3 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{11}H_{15}N_3O$ . Ber. N 20.49. Gef. N 20.64.

Auch bei dieser Untersuchung wurden wir von Hrn. E. Rüst in dankenswerthester Weise unterstützt.

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