

grenzen Anzahl der Farbenzusammensetzungen. Da jede gewünschte Farbenzusammensetzung innerhalb kürzester Frist durch bloßes Einfärben der fertig gewobenen Ware herstellbar ist, kann das Lager an gefärbter Ware auf ein Minimum beschränkt werden. Wesentliche Vorteile bei der Herstellung bunter Gewebe vermittels Passiv- oder Kristallgarnen bringt die Stückfärberei mit sich, die nicht nur eine Verbilligung bedeutet, sondern auch gleichmäßige Färbungen des Grundes gestattet, da die Strangfärbungen auf dem Ketten- oder Schußmaterial oft ungleichmäßig ausfallen. Die Verwendung der Passiv- oder Kristallgarne gestattet ferner die Herstellung wasch-, koch-, chlor- und lichtechter Buntartikel ohne Verwendung von Küpenfarbstoffen.

So sind z. B. Artikel, die Passiv- oder Kristallgarne als weiße Effektfäden enthalten, besser waschecht als Artikel, die durch Verweben von stranggefärbten Garnen hergestellt worden sind. Wenn auch beim Waschen oder Kochen der mit direkten Farbstoffen gefärbte Grund heller wird, so bleiben doch die Effekte aus Passiv- oder Kristallgarn rein weiß. Ebenso sind Artikel, in denen das Passiv- oder Kristallgarn mit Acetaseidenfarbstoffen angefärbt ist, wasch- und

kochecht, weil diese Farbstoffe beim Waschen oder Kochen die Baumwolle nicht anfärben. Besonders gute Wasch-, Koch- und Chlorechtheit zeigen aber die Vielfarbenartikel mit bunten Effekten aus farbigen, vor der Passivierung mit direkten oder Küpenfarbstoffen gefärbten Passiv- oder Kristallgarnen, indem die Echtheitseigenschaften der Färbungen durch den chemischen Prozeß der Passivierung erhöht werden (vgl. Teil II).

Nach dem Passivieren sind auch die Färbungen mit an sich chlorunechten Direktfarbstoffen verhältnismäßig chlorecht. Buntgewebe, bei denen wie gewöhnlich sowohl der Grund als auch die Effekte gefärbt sind, sind nicht waschecht, wenn die Gewebe nicht mit Küpenfarbstoffen, sondern mit direkten Farbstoffen eingefärbt sind; beim heißen Waschen fließen alle Töne ineinander. Wird aber das Gewebe aus mit substantiven Farbstoffen gefärbten und niedrig acetylierten Fassercellulosen hergestellt und der Grund ebenfalls mit substantiven Farbstoffen im Stück eingefärbt, so besitzt der Artikel eine viel bessere Waschechtheit. Die Verwendung der Passiv- und Kristallgarne ermöglicht somit die Herstellung vieler Artikel mit relativ guten Echtheitseigenschaften ohne wesentliche Mehrkosten und gestattet in vielen Fällen die Anwendung von Direktfarbstoffen, in denen bisher nur mit Küpenfarbstoffen gefärbt werden konnte. [A. 98.]

## Beiträge zur Kenntnis des $\beta$ -Phenylhydroxylamins.

Von Privatdozent Dr. EUGEN MÜLLER und ERICH LINDEMANN.

(Aus dem org.-chem. Institut der Technischen Hochschule, Danzig.)

(Eingeg. 11. August 1933.)

Das Phenylhydroxylamin, das unabhängig voneinander von *A. Wohl*<sup>1)</sup> und *E. Bamberger*<sup>2)</sup> entdeckt worden ist, ist seitdem vielfach zum Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden. Über seine mannigfachen Reaktionen herrscht allerdings in mancher Hinsicht noch keine vollständige Klarheit.

In einer seiner Abhandlungen<sup>3)</sup> vertritt *Bamberger* den Standpunkt, daß die Umwandlung des Phenylhydroxylamins (im folgenden stets Ph-Hy.) mit Säuren intermediär über ein einwertiges Stickstoffradikal, das Phenylimid  $C_6H_5-N <$  statthaben soll, dasselbe Radikal, dem *Goldschmidt*<sup>4)</sup> bei der Oxydation des Anilins zu Farbstoffen einen hervorragenden Anteil zuspricht.

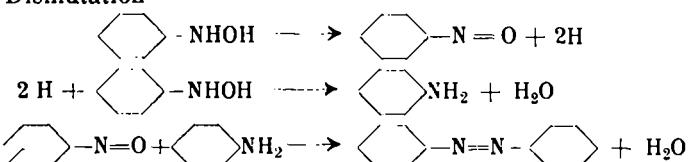
Einen Zusammenhang mit dieser Frage schien der Verlauf des thermischen Zerfalls des Ph-Hy. zu bieten<sup>5)</sup>, der, wie wir fanden, unter überwiegender Bildung von Azobenzol und Wasser vonstatten geht. Hier könnte bei einer intramolekularen Wasserabspaltung das Phenylimid intermediär auftreten. Bereits unsere ersten Versuche ergaben bei mehrstündigem Erhitzen des Ph-Hy. in indifferenten Lösungsmitteln (Xylo oder Cumol) unter Stickstoff einen Azogehalt von annähernd 50%. Nebenher entstand eine beträchtliche Menge Azoxybenzol und Anilin. Die reaktionskinetische Untersuchung des Zerfalls mit Hilfe einer von uns zu anderen Zwecken aus-

gearbeiteten Jodtitration des Ph-Hy.<sup>6)</sup> war hier infolge der Anwesenheit anderer jodverbrauchender Reaktionsprodukte nicht möglich. Wir versuchten daher, durch Änderung der Versuchsbedingungen zunächst einen quantitativen Zerfall in Azobenzol und Wasser zu erreichen.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab aber stets einen beträchtlichen, schwankenden Gehalt an Azoxybenzol und Anilin neben ganz geringen Mengen von Substanzen, die nicht näher untersucht wurden.

Die Versuche, die anfangs in alten Glaskolben ausgeführt wurden, waren in neuen Glaskolben nicht reproduzierbar. Je nach Vorbehandlung des Glases schwankten die Versuchsergebnisse in weiten Grenzen von wenig Azoxygehalt zu überwiegendem Gehalt an Azoxybenzo<sup>1</sup> und dementsprechend 50–20% Azobenzol im Gemisch der beiden Stoffe. Wir fanden nach vielen vergeblichen Versuchen, daß stets dieselben Ergebnisse nur in peinlichst sauberen Quarzgefäßen und auch nur mit frischem, peinlichst gereinigtem Ph-Hy. zu erzielen waren.

Da die thermische Zersetzung des Hydrazobenzols in Anilin und Azobenzol nach dem Schema einer Disproportionierung erfolgt, wie *Wieland*<sup>7)</sup> und *Goldschmidt*<sup>8)</sup> in überzeugender Weise darlegen konnten, lag es nahe, anzunehmen, daß auch beim Zerfall des Ph-Hy. eine Dismutation



die Grundlage des Vorganges bilden könnte.

<sup>1)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 1432 [1894].  
<sup>2)</sup> Ebenda 27, 1347, 1548 [1894].  
<sup>3)</sup> Ebenda 33, 3606 [1900].  
<sup>4)</sup> Ebenda 53, 50 [1920]; 46, 2728 [1913]; 55, 2450, 3216 [1922]. Siehe auch *Wieland*, ebenda 48, 1112 [1915], u. *Stieglitz* u. *Curme*, ebenda 46, 911 [1913]; Journ. Amer. chem. Soc. 35, 1143 [1913].

<sup>5)</sup> Erste Angaben *Bambergers* hierüber Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 1550 [1894]. Weitere Angaben in einigen seiner zahlreichen Arbeiten über das Ph-Hy. vgl. später.

<sup>6)</sup> Vgl. *K. Brand* u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. (2) 131, 97 [1931]. Vgl. Journ. chem. Soc. London 1926, 2386, Best. von  $CH_3\text{NHOH}$  mittels  $J_2$  und  $\text{NaHCO}_3$ .

<sup>7)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1098 [1915].

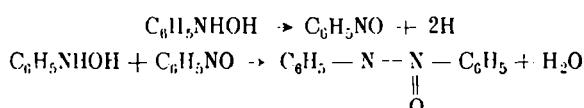
<sup>8)</sup> Ebenda 55, 3216 [1922].

Wir versuchten daher, die erste Phase der Reaktion, also die Bildung von Nitrosobenzol und Wasserstoff, durch Umsetzung mit Triphenylmethyl in Analogie zu den Versuchen *Goldschmidts*<sup>9)</sup> am Hydrazobenzol festzulegen. Der Versuch ergab aber neben Azoxybenzol und Triphenylmethan erhebliche Mengen Azobenzol, Benzhydrol-tetraphenylmethan und tiefgefärbte Stoffe, so daß, zumal im Hinblick auf das ständige Auftreten von Azoxybenzol und Anilin bei der thermischen Spaltung, auch die Annahme einer reinen Dismutation nach dem obigen Schema den Verlauf der Zersetzung nicht zu erklären vermag.

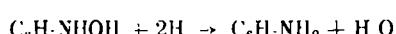
Einen Weg zum Verständnis der vorliegenden Reaktion wies folgende Beobachtung: Erhitzt man das Ph-Hy. in indifferentem Medium in Gegenwart von Azoxybenzol, so findet unter vergleichbaren Bedingungen ein wesentlich größerer Umsatz des Ph-Hy. in Azobenzol und Wasser statt als ohne Zugabe von Azoxybenzol. Die Ausbeute an Azobenzol hängt von der Menge zugesetzten Azoxybenzols ab. Während bei den Zerfallsversuchen ohne Zusatz von Azoxybenzol ein Azo-azoxygemisch mit etwa 60% Azobenzol<sup>10)</sup> entstand, gab der Zerfallsversuch in Gegenwart größerer Mengen Azoxybenzols schließlich einen Azogehalt von etwa 95%, und zwar ohne daß reduzierende Substanzen oder Anilin in merklicher Menge gebildet werden.

Da die Ausbeute an Azobenzol von der Menge des zugesetzten Azoxybenzols abhängig ist, dürfte wohl ein direkter Umsatz des Ph-Hy. mit Azoxybenzol in Nitrosobenzol, Azobenzol und Wasser in Betracht kommen, d. h. also, das Azoxybenzol wirkt bei höherer Temperatur dem Ph-Hy. gegenüber als Wasserstoffacceptor. In diesem Falle müßte es möglich sein, das Azoxybenzol durch einen anderen Wasserstoffacceptor zu ersetzen. In der Tat läßt sich Ph-Hy. bei gewöhnlicher Temperatur durch sauerstofffreies Palladiumschwarz<sup>11)</sup> glatt dehydrieren, wobei aus zunächst entstandenem Nitrosobenzol und noch vorhandenem Ph-Hy. Azoxybenzol gebildet wird.

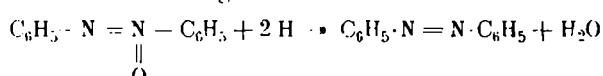
Zusammenfassend ergibt sich: Die bestimmende Reaktion ist eine Dehydrierung, die in vorliegendem Falle erst durch eine Reihe von Folgereaktionen, nämlich im wesentlichen über Azoxybenzol zum Azobenzol führt:



Bei normaler Reaktion wirkt der Wasserstoff nicht azobenzolbildend, sondern wird hauptsächlich zur Bildung von Anilin verbraucht.



Wird aber von vornherein Azoxybenzol hinzugesetzt, so nimmt dies in seiner höheren Konzentration den Wasserstoff auf, so daß dann das Anilin verschwindet und dafür mehr Azobenzol gebildet wird.

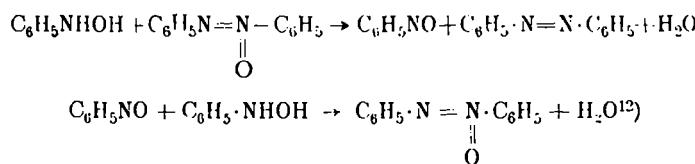


Die thermische Spaltung verläuft demgemäß so, daß das gebildete Azoxybenzol vom Ph-Hy. reduziert wird, wobei das entstehende Nitrosobenzol von neuem Azoxybenzol bildet und somit der Vorgang den Charakter einer Kettenreaktion bekommt, bei der das immer neu entstehende Nitrosobenzol der Träger der Kette ist.

<sup>9)</sup> I. c.

<sup>10)</sup> Vgl. hierzu die Tabelle im Versuchsteil S. 684.

<sup>11)</sup> Vgl. die Versuche *Wielands* am Hydrazobenzol, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 492 [1912].



Unsere weiteren Versuche gingen nun dahin, das Nitrosobenzol in Substanz zu fassen. Geeignete Objekte für diese Untersuchungen wären der Äthyl- oder Methyläther des Ph-Hy. gewesen, deren thermische Spaltung Nitrosobenzol und Äthan bzw. Methan hätte liefern müssen. Da die von *Bamberger*<sup>13)</sup>, *Wieland*<sup>14)</sup>, *White* und *Knight*<sup>15)</sup> eingeschlagenen Wege zur Synthese dieser Verbindung erfolglos waren, versuchten wir, durch Umsetzung von Triphenylmethylnatrium mit Ph-Hy. eine alkaliorganische Verbindung zu gewinnen und durch weitere Reaktion mit Halogenalkylen den gesuchten Äther zu erhalten. Mit Triphenylmethylnatrium entsteht jedoch nur eine Mononatriumverbindung, deren relative Beständigkeit gegen Sauerstoff, Wasser, Kohlensäure und Alkylhalogenide zeigte, daß eine N-ONa-Verbindung vorlag. Läßt man aber auf Nitrosobenzol Phenylbiphenylketondinatrium einwirken, so bildet sich eine Dinatriumverbindung, deren große Empfindlichkeit gegen die oben erwähnten Agenzien das Vorliegen einer wahren metallorganischen Verbindung beweist. Versuche, diese Dinatriumverbindung mit Halogenalkylen umzusetzen, gelangen noch nicht.

Ein anderer Weg, zu dem gesuchten Äther zu gelangen, schien die Umsetzung von Ph-Hy. mit Äthylchlorid nach *Friedel-Crafts*. Es entstand aber das para-Phenetidin neben beträchtlichen Mengen Azobenzol. Eine Umlagerung des Ph-Hy. zu p-Aminophenol und nachträgliche Alkylierung kommt nach eigenen Versuchen hier nicht in Betracht, so daß auf diesem Wege die gesuchte Verbindung entstanden sein muß, die sich allerdings unter der Einwirkung von HCl oder Aluminiumchlorid zum Phenetidin umlagert<sup>16)</sup>.

Wir zogen nun einige andere Derivate des Ph-Hy. zu unseren Spaltungsversuchen heran, von denen hier das mono-Benzoyl-Ph-Hy., sein Methyläther und die Dibenzoylverbindung des Ph-Hy. erwähnt seien. Wegen der Reaktionsfähigkeit der durch die Spaltung entstandenen Verbindungen gelang es in ersterem Falle nicht, das Nitrosobenzol zu isolieren oder den gebildeten Benzaldehyd abzufangen.

<sup>12)</sup> Die an sich mögliche Reaktion  $\text{RNO} + \text{RNH}_2 \rightarrow \text{R}-\underset{\parallel}{\text{N}}-\text{N}-\text{R} + \text{H}_2\text{O}$  dürfte, wenn überhaupt, wegen der ungleich größeren Reaktionsgeschwindigkeit von  $\text{RN}=\text{O} + \text{RNHOH} \rightarrow \text{R}-\underset{\parallel}{\text{N}}-\text{N}-\text{R} + \text{H}_2\text{O}$  nur in ganz untergeordnetem Maße statt-

finden. Dasselbe gilt für die Reaktion  $\text{R}-\underset{\parallel}{\text{N}}-\text{N}-\text{R} + 2\text{H} \rightarrow \text{R}-\underset{\parallel}{\text{N}}-\text{N}-\text{R} + \text{H}_2\text{O}$  an Stelle von  $\text{RNHOH} + 2\text{H} \rightarrow \text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Vgl. auch oben und folgendes.

<sup>13)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 955 [1900]; 35, 703 [1902]; 52, 1093, 1109, 1111 [1919].

<sup>14)</sup> Ebenda 48, 1117 [1915].

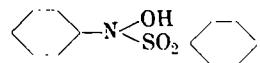
<sup>15)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1780 [1923].

<sup>16)</sup> Diese Erklärung hat aber zur Voraussetzung, daß die Bildung des p-Phenetidins in unserem Falle nicht analog dem von *Bamberger* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1500 [1898]; 33, 3602 [1900]) für die Einwirkung alkoholischer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Ph-Hy. gegebenen Schema — Auftreten von Phenylimid — verläuft, was jedoch nach obigen Untersuchungen und insbesondere nach den Arbeiten *Goldschmidts* (ebenda 53, 29, 36 [1920]) nicht anzunehmen ist.

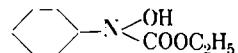
Der Methyläther der mono-Benzoylverbindung spaltet sich überwiegend in Benzanalid und Formaldehyd, also analog dem thermischen Zerfall des Dimethylanilinoxyds.

Die Dibenzoylverbindung bleibt unter den Versuchsbedingungen völlig unverändert.

In der Literatur sind nun schon einige Fälle erwähnt, bei denen an geeignet substituierten Derivaten des Ph-Hy. eine Spaltung in Nitrosobenzol und Anilin bzw. H und Rest statthaben kann. So zerfällt z. B. Mesitylhydroxylamin in das Nitrosobenzol und das Anilin des entsprechenden Kohlenwasserstoffs, das

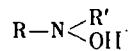


in Nitrosobenzol und den entsprechenden Rest, das Oxyphenylurethan



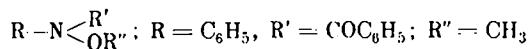
zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von geringen Mengen Nitrosobenzol.

Die beschriebenen Versuche zeigen also, daß bei geeigneten Derivaten des Ph-Hy. vom Typ



nur in besonderen Fällen ein direkter Nachweis des durch thermischen Zerfall zunächst gebildeten Nitrosobenzols<sup>11</sup>) möglich ist, da wegen der erheblichen Reaktionsfähigkeit des Nitrosobenzols sich dieses dem Nachweis entzieht<sup>12</sup>).

Bei den Derivaten



tritt die Abspaltung von Formaldehyd in den Vordergrund, und schließlich bleiben die durch  $\text{R}'' = \text{COC}_6\text{H}_5$  substituierten Verbindungen unter obigen Bedingungen unverändert.

Wenn es auch in keinem Falle gelungen ist, das RNO selbst zu fassen, weil es sich durch seine hohe Reaktionsfähigkeit dem direkten Nachweis entzieht, so ist doch der Verlauf in allen diesen Fällen nicht anders formulierbar als über Nitrosobenzol als Zwischenprodukt und unterstützt so die beim Ph-Hy. für den Verlauf seiner thermischen Spaltung dargelegte Auffassung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der vorliegenden Arbeit.

### Experimenteller Teil.

#### Massanalytische Bestimmung des Ph-Hy.<sup>13</sup>).

Zur Herstellung der wäßrigen  $\text{1/20}$  Stannumlösung benutzten wir ein zylindrisches Vorratsgefäß, das durch einen Heber mit einer graduierten Bürette verbunden war und mit Hilfe mehrerer, passend angebrachter Hähne mit reinstem Stickstoff gefüllt und unter Stickstoff abgelassen werden konnte.

Beim Titrieren wurde die Ph-Hy.-Lösung in überschüssige, mit  $\text{NaHCO}_3$  versetzte Jodlösung gegeben und nach  $1/4$  stündigem Stehen der Jodüberschuß mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurücktitriert.

Einwaage: 0,5000 g.

Gef. 0,4987; 0,4987; 0,5014; 0,5041.

Fehler: Im Mittel etwa 0,5%.

<sup>17</sup>) Bamberger, Zerfall des Mesitylhydroxylamins in  $\text{ArN}(\text{O})-\text{O}$  und Mesidin, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 3623 [1900].

<sup>18</sup>) Siehe auch I. c.

<sup>19</sup>) Mit Rücksicht auf die den gleichen Gegenstand betr. Arbeit von K. Brand u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. (2) 131, 97 [1931], dürften knappste Angaben genügen.

In derselben Weise läßt sich Ph-Hy. in Xylol- oder Cumolösung titrieren<sup>20</sup>).

### Thermischer Zerfall des Ph-Hy.

Abgewogene Mengen Ph-Hy. wurden in indifferenten Lösungsmitteln unter reinstem  $\text{N}_2$  erhitzt, in der Reaktionsflüssigkeit Azobenzol, Azoxybenzol und Anilin bestimmt und durch Variation der Lösungsmittel, der Kochdauer und des Aufarbeitungsganges die günstigsten Bedingungen für einen vollständigen Zerfall des Ph-Hy. und für die Reproduzierbarkeit der Versuche festgestellt.

Aufarbeitung: Die Reaktionslösung (erhalten aus 10,0 g Ph-Hy. in 150  $\text{cm}^3$  sied. Xylol) wurde viermal mit  $\text{HCl}$  (1 : 5) ausgeschüttelt (Lösung A), dreimal mit 10% NaOH behandelt (Lösung B) und schließlich dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, das zurückbleibende rote Öl 5 Stunden bei 100° in der Trockenpistole belassen, um die letzten Reste des Lösungsmittels zu entfernen, und noch 24 Std. im Vakuumexsikkator über Paraffin aufbewahrt. In der Trockenpistole destillieren zwar geringe Mengen des Azo-Azoxygemisches in die kälteren Teile der Apparatur, jedoch zeigte es sich, daß sich die Zusammensetzung des Gemisches nur ganz wenig ändert<sup>21</sup>). Die Azo-Azoxygemische wurden mittels therm. Analyse<sup>22</sup>) auf ihren Azogehalt untersucht, nachdem es nicht gelungen war, eine einwandfreie, quantitative Bestimmung auf chemischem Wege auszuarbeiten<sup>23</sup>).

Das saure Waschwasser (A) wurde mit Alkali übersättigt, Spuren einer festen Base abfiltriert und sechsmal mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Anilin in verd.  $\text{HCl}$  aufgenommen und mit einer Kaliumbromidbromatlösung titriert, nachdem seine Reinheit durch Überführen in das Benzoylderivat (Fp. 162°) und Ausbleiben einer Depression beim Mischschmelzpunkt mit Benzanalid erwiesen war. Das alkalische Waschwasser (B) wurde angesäuert und durch Ausäthern 0,06 g einer phenolartig riechenden Substanz gewonnen, die nicht untersucht wurde.

Versuchsgefäß, Lösungsmittel und Kochdauer. Es zeigte sich zunächst, daß Versuche in Glaskolben sehr verschiedene Ergebnisse gaben. Bei Verwendung von neuen Glaskolben betrug der Azogehalt des anfallenden Azo-Azoxygemisches etwa 20–25%, während Versuche in alten Glasgefäßen viel höhere Azogehalte (bis zu 60%) brachten. Da bei dem thermischen Zerfall des Ph-Hy. Wasser entsteht, so ist anzunehmen, daß dieses bei der höheren Temperatur (siedendes Xylol) auf die Wandungen des Glaskolbens einwirkt und so geringe Mengen Alkali in die Versuchslösung kommen, die den Reaktionsverlauf beeinflussen<sup>24</sup>). Die Versuche wurden deshalb in einem Quarzkolben mit angeschliffenem Quarzkühler ausgeführt, und nur so konnten bei peinlichster Fernhaltung

<sup>20</sup>) Auch Benzhydroxamsäure läßt sich jodometrisch bestimmen. Man muß auch hier die in überschüssigem Natriumbicarbonat gelöste Säure zu überschüssiger Jodlösung geben, wobei unter momentaner Entfärbung auf 1 Mol Säure 2 Mol Jod verbraucht werden. Aus der Reaktionslösung läßt sich Dibenzhydroxamsäure isolieren und  $\text{HNO}_2$  nachweisen.

<sup>21</sup>) Ein Gemisch von 45% Azogehalt zeigte nach fünfstündigem Verbleiben in der Trockenpistole bei 100° einen Azogehalt von 46%.

<sup>22</sup>) H. Hartley u. John Mc. Arthur Stuart, Journ. chem. Soc. London 105, 309 [1914]. Eine selbst aufgestellte Eichkurve ergibt gute Übereinstimmung mit der Hartleyschen Kurve. Diese Ergebnisse wurden durch Verbrennungen kontrolliert und stimmen untereinander gut überein. Trotzdem rechnen wir bei den durch therm. Analyse erhaltenen Azowerten mit einem Fehler von 1–2%.

<sup>23</sup>) Es wurde versucht, das Azo-Azoxygemisch quantitativ zu Azoxybenzol zu oxydieren oder vollständig zu Azobenzol zu reduzieren. Die mit den verschiedensten Oxydations- und Reduktionsmitteln ausgeführten Versuche ließen sich in keinem Falle quantitativ gestalten.

<sup>24</sup>) Ph-Hy. geht bekanntlich mit NaOH in Gegenwart von  $\text{O}_2$  (hier  $\text{RN}-\text{O}$ ) in Azoxybenzol über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 113, 274 [1910].)

von Spuren Alkali übereinstimmende Werte erhalten werden<sup>25)</sup>. Auch auf die Reinhaltung des Ph-Hy. mußte größte Sorgfalt gelegt werden. Sämtliche dabei verwandten Gefäße mußten peinlichst sauber und die benutzten Lösungs- und Waschmittel über Na getrocknet und sorgfältig destilliert sein. Die geringste Verunreinigung des Ph-Hy. wirkte sich bei den Ergebnissen der Zerfallsversuche durch Erniedrigung des Azo-gehaltes sehr stark aus<sup>26)</sup>.

In siedendem Xylol war der Zerfall des Ph-Hy. nach vier Stunden noch nicht vollständig, denn beim Alkalischmachen der sauren Lösung (A) entstanden Nitrobenzol und Azoxybenzol, die nur aus noch nicht umgesetztem Ph-Hy. entstanden sein konnten. Betrug die Menge des so erhaltenen Nitrobenzols und Azoxybenzols bei diesem Versuch 2,0 g, so wurden bei einem Zerfallsversuch, der 6 Std. in Gang war, nur noch 0,5 g dieser Körper erhalten. Versuche von 6 Std. Dauer bei erhöhter Temperatur (sied. Cumol) ergaben zwar nur noch Spuren von Nitrobenzol und Azoxybenzol an dieser Stelle des Aufarbeitungsganges, jedoch waren andererseits die letzten Spuren des hochsiedenden Lösungsmittels vom Azo-Azoxy-gemisch nicht zu trennen und dieses Substanzgemisch deshalb zur therinischen Analyse nicht zu gebrauchen.

Die Versuche wurden deshalb schließlich in siedendem Xylol ausgeführt und 12 Std. unter Durchleiten eines reinsten  $N_2$ -Stromes in Gang gehalten. Hierbei war der Zerfall des Ph-Hy. vollständig.

Die Zerfallsversuche unter Zusatz von Azoxybenzol wurden in derselben Weise durchgeführt und bei der Berechnung des Azogehalts im Azo-Azoxygemisch die anfänglich zugesetzte Menge Azoxybenzol in Abrechnung gebracht.

Bei diesen Versuchen bildete sich um so mehr Azobenzol und um so weniger Anilin, je mehr Azoxybenzol zugesetzt war. In der Tabelle sind die Ergebnisse der Zerfallsversuche zusammengestellt.

| Versuchs-Nummer | Einwaage von RNHOH in g       | Zugesetzte Menge Azoxybenzol in g | Azo-Azoxy-gemisch erhalten in g | Azogehalt dieses Gemisches in % | Azoumsatz von RNHOH in % | Anilin in g | Anilinumsatz von RNHOH in % |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------|
| 1               | 10,0                          | —                                 | 6,90                            | 61,5                            | 50,8                     | 0,950       | 11,1                        |
| 2               | 10,0                          | —                                 | 7,00                            | 59,0                            | 49,5                     | 1,00        | 11,7                        |
| 3               | 10,0                          | —                                 | 7,10                            | 60,1                            | 50,4                     | 0,78        | 9,1                         |
| 4               | 10,0                          | —                                 | 7,50                            | 68,0 <sup>27)</sup>             | 61,0                     | 0,89        | 10,4                        |
| 5               | 10,0, (~1 Mol) <sup>28)</sup> | 9,10 (~1/2 Mol)                   | 16,10                           | 86,0                            | 72,0                     | 0,13        | 1,5                         |
| 6               | 10,0                          | 9,10                              | 16,00                           | 83,0                            | 68,5                     | 0,14        | 1,6                         |
| 7               | 2,5 (~1 Mol)                  | 4,55 (~1 Mol)                     | 6,40                            | 89,0                            | 84,0                     | 0,037       | 0,4                         |
| 8               | 2,5                           | 4,55                              | 6,46                            | 83,0                            | 79,6                     | 0,046       | 0,5                         |
| 9               | 1,0                           | 9,10 (~5 Mol)                     | 9,90                            | 92,5                            | 87,2                     | 0,020       | 0,2                         |
| 10              | 1,0                           | 9,10                              | 9,85                            | 94,0                            | 84,2                     | 0,020       | 0,2                         |

#### Dehydrierung von Ph-Hy. mittels Palladiumschwarz.

Die Dehydrierung von Ph-Hy. wurde in einer kleinen Schlenkröhre unter  $N_2$  vorgenommen. 0,49 g Ph-Hy., in 30 cm<sup>3</sup> Äther gelöst, wurden mit 0,5 g Pd-schwarz<sup>29)</sup> 2 bzw. 14 Std. auf der Maschine geschüttelt. Die Aufarbeitung ergab 0,33 g Azoxybenzol vom Fp. 36° und 0,1 g Anilin. Nach Abzug der der gebildeten Anilinmenge entsprechenden Menge Ph-Hy. ergibt sich ein fast quantitativer Übergang des restlichen Ph-Hy. in Azoxybenzol.

<sup>25)</sup> Der Quarzkolben wurde vor jedem Versuch mit Chromschwefelsäure gereinigt und mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt.

<sup>26)</sup> Ph-Hy., das nach wochenlangem Stehen noch rein weiß war, hatte sich trotzdem schon so verändert, daß es zu exakten Versuchen nicht verwendet werden konnte. Es mußte stets frisch dargestellt werden.

<sup>27)</sup> In diesem Versuch ist die maximale Ausbeute an Azobenzol erhalten worden; worauf diese gute Ausbeute an Azobenzol beruht, konnten wir nicht feststellen.

<sup>28)</sup> Die Molzahlen geben also das Verhältnis von Ph-Hy. zur zugesetzten Menge Azoxybenzol in Molen an.

<sup>29)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 489 [1912].

#### Versuche zur Darstellung eines Ph-Hy.-Alkyläthers<sup>30)</sup>.

Die Mononatriuverbindung des Ph-Hy. ist leicht zugänglich durch Umsetzen einer ätherischen, filtrierten Triphenylmethylnatriumlösung mit einer ätherischen Lösung von Ph-Hy. Weißes Pulver, das an der Luft allmählich gelb wird.

Na-Best.: 0,2345 g Sbst.: 0,1268 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber.: Na 17,55. Gef.: Na 17,5.

Eine Dinatriumverbindung des Ph-Hy. ist auf diese Weise nicht erhältlich; auch nicht aus Nitrosobenzol und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CNa. Dagegen läßt sich diese Verbindung durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Nitrosobenzol auf eine ätherische Lösung des blauen Phenylbiphenylketondinatriums als lichtbrauner Niederschlag darstellen. Ein ziemlich reines Produkt erhält man bei Anwendung eines Überschusses von Phenylbiphenylketonnatrium und mehrmaligem Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Äther unter  $N_2$ .

0,5350 g Sbst.: 0,4910 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber.: Na 30,2. Gef.: Na 29,7.

Versuche, die Mono- und Dinatriumverbindung des Ph-Hy. mit Halogenalkylen umzusetzen, gelangen nicht.

#### Umsetzung von Ph-Hy. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl und AlCl<sub>3</sub>.

26,6 g AlCl<sub>3</sub> (1/5 Mol) wurden in 300 cm<sup>3</sup> Äther gelöst, 26,0 g Chloräthan (2/5 Mol) und dann bei 0° und unter ständigem Umschütteln tropfenweise eine Lösung von 22 g (1/6 Mol) Ph-Hy. in 100 cm<sup>3</sup> Äther zugegeben. Die Farbe der Lösung ging über Grün in ein helles Rot, während sich am Boden des Gefäßes ein dunkles Öl abschied. Nach 1/2 stündigem Stehen bei 0° wurde das Reaktionsprodukt mit einer Lösung von 85 g NaHCO<sub>3</sub> in 400 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, der Äther nach kräftigem Schütteln abgehoben, getrocknet und verdampft. Es blieben 15 g eines braunen Öles zurück. 11 g dieses Öls wurden im Wasserstrahlvakuum bei 11 mm destilliert und zwei Fraktionen aufgefangen:

von 140—170° (4,5 g) . . . Fraktion I  
und von 170—180° (4,5 g) . . . " II

Fraktion I wurde mit verd. HCl behandelt, wobei ein hellroter Niederschlag fiel, und die gesamte Masse ausgeäthert (Äther A). Die saure Lösung wird mit Alkali übersättigt und das ausfallende Öl ausgeäthert (Äther B). Die wäßrig-alkalische Schicht unter Äther B färbte sich tief violett, dann tief rot. Äther A liefert Azobenzol, Äther B ein hellrotes Öl vom Kp. 70° 240°. Durch Überführen in das Chlorhydrat erhält man perlmutterglänzende Blättchen, die alle charakteristischen Reaktionen des Phenetidin-chlorhydrats zeigen.

Ausbeute an Phenetidin: 2,5 g ~ 10% d. Th.

Fraktion II war reines Azobenzol vom Fp. 68°, die Ausbeute an Azobenzol betrug insgesamt 6,5 g ~ 35% d. Th.

#### Thermischer Zerfall von Derivaten des Ph-Hy.

Die im folgenden beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Benzoyl- und Acetylphenylhydroxylamin bewährten sich wesentlich besser als die von Bamberger<sup>30)</sup> angegebenen Methoden und sollen deshalb eingehend beschrieben werden.

#### Darstellung des Monobenzoylphenylhydroxylamins.

13,5 g (2,1 Mol) Ph-Hy., in 50 cm<sup>3</sup> Äther gelöst, wurden unter Kühlung mit Eiswasser mit 8,3 g (1 Mol) Benzoylchlorid in 20 cm<sup>3</sup> Äther portionsweise versetzt. Es fällt sofort ein weißer, kristalliner Niederschlag (20 g), bestehend aus Ph-Hy.-HCl und dem gesuchten Produkt. Nach 1/2 stündigem Stehen bei 0° wurde filtriert. Der geringe Überschuß an Ph-Hy. bleibt

<sup>29)</sup> Vgl. die Versuche von Bamberger, Wieland, White u. Knight, ebenda 52, 1109 [1919]; 35, 703 [1902]; 33, 955 [1900]; 52, 1093, 1111 [1919]; 48, 1117 [1915]. Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1780 [1923].

<sup>30)</sup> Benzoylverbindung: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1116 [1919]; Acetylverbindung: ebenda 51, 638 [1918].

in Lösung. Der Niederschlag wird im Schütteltrichter mit 300 cm<sup>3</sup> Wasser behandelt, wobei das Chlorhydrat in Lösung geht. Die Benzoylverbindung bleibt beim Filtrieren auf dem Filter und ist nach Waschen mit Wasser und Petroläther (Entfernen von geb. Azoxybenzol) unmittelbar rein. Ausbeute auf Benzoylchlorid bezogen nahezu quantitativ. Die Dibenzoylverbindung entsteht bei dieser Arbeitsweise nicht. Aus der wässrigen Lösung des Ph-Hy.-HCl kann die Base durch Behandeln mit Bicarbonat und Ausäthern leicht zurückgewonnen werden.

### Darstellung der Monoacetylverbindung des Ph-Hy.

6 g Ph-Hy., in 25 cm<sup>3</sup> Äther gelöst, werden mit 2,5 cm<sup>3</sup> Acetylchlorid in 20 cm<sup>3</sup> Äther tropfenweise unter Kühlung mit Eiswasser versetzt. Bei ständigem Schütteln fällt das Chlorhydrat des Ph-Hy. als Kristallpulver aus. Nach ½ stündigem Stehen in Eis werden noch 50 cm<sup>3</sup> Äther zur vollständigen Lösung der Acetylverbindung hinzugegeben. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Äthers scheidet sich die Acetylverbindung in großen farblosen Kristallen ab. Ausbeute 4 g = 96% (bezogen auf Acetylchlorid). In langen Nadeln erhält man die Verbindung, wie auch Bamberger beschreibt, aus Ligroin.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft vom 24. bis 26. September 1933 in Jena.

Vorsitzender: Geh. Reg.-Rat Fellinger, Berlin.

Die diesjährige Tagung, die im großen Hörsaal des chemischen Instituts der thüringischen Landesuniversität abgehalten wurde, brachte die im Hinblick auf die neuen Verhältnisse notwendig gewordene organisatorische Umgestaltung der Gesellschaft zwecks Durchführung des Führerprinzips und Eingliederung der D. K. G. in den Aufbau der technisch-wissenschaftlichen Vereinigungen. Die auf diese Maßnahme bezüglichen Anträge der N. S.-Mitglieder der Gesellschaft wurden im geschäftlichen Teil der am 24. September, 3 Uhr nachmittags, abgehaltenen Mitgliederversammlung einstimmig angenommen. Nachdem die bisherigen Mitglieder des Vorstandes ihre Ämter schon früher niedergelegt hatten, wurde nunmehr auch der wissenschaftliche Beirat der Gesellschaft aufgelöst und der bisherige erste Vorsitzende, Geheimer Regierungsrat Fellinger, unter Zustimmung aller Anwesenden für das kommende Geschäftsjahr bis zur Hauptversammlung 1934 zum Führer der Gesellschaft gewählt und gleichzeitig mit der Ausarbeitung der neuen Satzung beauftragt. Er wird einen Stellvertreter und Führer für die wissenschaftlich-praktische Arbeit der Gesellschaft berufen, woran sich die Ernennung von Vertrauensmännern für die einzelnen Fachgebiete und Leitern für die Arbeitskreise anschließen soll. Man wird bestrebt sein, durch die geplante Umgestaltung die D. K. G. zu einem Instrument zu machen, durch das die Keramiker beruflich in den Dienst des ganzen Volkes gestellt werden.

Für hervorragende wissenschaftlich-technische Leistungen auf dem Gebiet der Keramik wurde Gewerbeschulrat i. R. Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Pukall, Bunzlau, die Seger-Plakette der Gesellschaft verliehen.

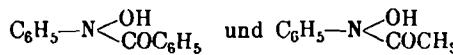
Über den Ort der im Jahre 1934 abzuhaltenen Hauptversammlung, zu der von mehreren Städten Einladungen vorliegen, soll erst später Beschluß gefaßt werden. In den Verhandlungen und Vorträgen der nächstjährigen Tagung soll vor allem geprüft werden, inwieweit sich die keramische Industrie von ausländischen Rohstoffen unabhängig machen kann.

Am Schlusse des geschäftlichen Teils berichtete Prof. Dr. Endell über seine Eindrücke auf dem vom 16. bis 25. September d. J. in Mailand stattgefundenen Internationalen Kongreß für Glas und Keramik. —

In der vor der Hauptversammlung abgehaltenen Sitzung des wissenschaftlichen Beirats wurden für die einzelnen Arbeitsausschüsse Berichte erstattet, und zwar von:

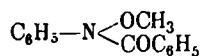
Prof. Dr. Rieke für den Rohstoffausschuß: Eigenschaftsblätter. Normen für den Feuchtigkeitsgehalt von Rohstoffen im

### Thermischer Zerfall von



1/100 Mol Substanz, in 20 cm<sup>3</sup> Xylol 4 Std. erhitzt, ergab die selbe schmutzige braunrote Färbung der Lösung, wie sie beim Erhitzen von 1/100 Mol Benzaldehyd (bzw. Acetaldehyd) + 1/100 Mol Nitrosobenzol in Xylol beobachtet wurde. In beiden Fällen konnten die sich ergebenden roten Öle nicht zur Kristallisation gebracht werden oder einheitliche Stoffe isoliert werden.

### Thermischer Zerfall von



1 g der Benzoylverbindung des Ph-Hy. wurde unter Stickstoff in 20 cm<sup>3</sup> Cumol 6 Std. auf 190° (Bad), also zum Sieden, erhitzt. Der entstandene Formaldehyd wurde in Ammoniak aufgefangen und als Urotropin bestimmt:

Urotropin erhalten 0,0580 g; entspricht 0,0740 g CH<sub>2</sub>O. Ber. 0,13 g CH<sub>2</sub>O. Ausbeute an CH<sub>2</sub>O 57%.

Das Urotropin wurde durch sein Bromderivat identifiziert: Benzanilid erhalten 0,72 g. Ber. 0,87 g. Ausbeute 83%. [A. 91.]

Handel. Bestrebungen zur einheitlichen Benennung der Tone auf wissenschaftlich-praktischer Grundlage. Rohstoffkarte von Sachsen.

Prof. Dr. Steger für den Ausschuß für feuerfeste Erzeugnisse: Neuorganisation des Ausschusses bzw. Zusammenlegung mit anderen in gleicher Richtung arbeitenden Organisationen der feuerfesten Industrie.

Dr.-Ing. Harkort für den Ausschuß für Betriebskontrolle: Vorschläge zur Prüfung, inwieweit die vom Ausschuß vorgeschlagenen Prüfungsverfahren als Standardmethoden eingeführt werden sind.

Prof. Dr. Rieke für den Materialprüfungsausschuß: Zusammenlegung dieses Ausschusses mit dem für Betriebskontrolle. Mitteilungen über die Autoklavenprobe als Mittel zur Prüfung keramischer Scherben auf ihre Neigung zur Quellung infolge Aufnahme von Feuchtigkeit und ihre Glasurrißsicherheit. — Im Anschluß hieran erstattete Dipl.-Ing. Pangels einen Bericht über die Feuchtigkeitsquellung poröser Scherben. Bei den untersuchten gebrannten unglasierten Scherben betrug nach P. bei zweimaliger einstündiger Behandlung und 15 atü die Volumenzunahme 0,005 bis 0,26%. Auch bei vierwöchigem Liegen im Freien trat eine Volumenvergrößerung ein. Feldspatzusatz erhöht die Ausdehnung des Scherbens. Durch Zusatz von Kreide oder Magnesit wird die Quellbarkeit verringert. Demgemäß weist Kalksteingut die geringste Quellbarkeit auf. Von Einfluß ist auch die Höhe des Rauhbrands und die Art des zugesetzten Kiesel säurematerials. Weitere Prüfung der Zusammenhänge zwischen Autoklavenprobe, Ausdehnungskoeffizient, Zugfestigkeit usw. ist notwendig.

Im weiteren Verlauf der Verhandlungen des wissenschaftlichen Beirats berichtete Dr.-Ing. Ackermann über die von englischen Keramikern im letzten Jahrzehnt ausgearbeiteten Verfahren zur Carbonisierung von Tonschamottemassen. Durch diese Behandlung erlangt der Ton angeblich größere Dichte, Raumbeständigkeit, Feuerfestigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen raschen Temperaturwechsel usw. Die Angaben über das Carbonisierungsverfahren besitzen für die feuerfeste Industrie erhebliches Interesse. —

Dipl.-Ing. Dr. W. Funk, Betriebsdirektor an der Staatlichen Porzellanmanufaktur Meißen: „Chemisches und Keramisches aus der Zeit vor der Erfindung des europäischen Porzellans.“

Nach Bezugnahme auf die diesjährige 200. Wiederkehr des Todesstages Augusts des Starken wurde die Bedeutung dieses Fürsten für die Keramik als des Begründers der ersten europäischen Porzellanfabrik gewürdigt und dann, weiter den Bahnen der Überlieferung folgend, untersucht, inwieweit die Ergebnisse der chemischen Wissenschaft und Technik der damaligen und noch weiter zurückliegenden Zeit bei der Erfindung des sächsischen Porzellans fördernd mitgewirkt haben.