

CCl_3SOCl [1]: $\nu_{\text{SO}} = 1190 \text{ cm}^{-1}$; CCl_3SONCO : $\nu_{\text{SO}} = 1190 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NCO}} = 2250 \text{ cm}^{-1}$; $\text{CCl}_3\text{SONHCONH}_2$: $\nu_{\text{SO}} = 1110 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}} = 1680-1700 \text{ cm}^{-1}$; $\text{CCl}_3\text{SONHCOOC}_2\text{H}_5$: $\nu_{\text{SO}} = 1110 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$; $\text{CCl}_3\text{SONHC}_6\text{H}_5$ [1]: $\nu_{\text{SO}} = 1085-1095 \text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 6. und 17. Oktober 1966 [Z 350]

[1] U. Schöllkopf u. P. Hilbert, *Angew. Chem.* 74, 431 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 401 (1962); vgl. A. Senning, *Chem. Reviews* 65, 385 (1965).

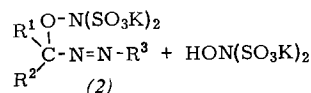
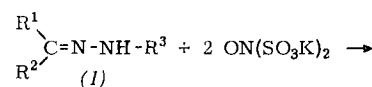
[2] Vgl. G. Kemmner, G. Nonnenmacher, W. Wucherpfennig u. G. Kresze, 8. Europäischer Kongreß für Molekülspektroskopie, Kopenhagen 1965.

Zur Reaktion von Phenylhydrazonen mit Dikalium-nitrosobissulfat

Von Prof. Dr. Dr. H.-J. Teuber und Dipl.-Chem. K.-H. Dietz

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main

Dikalium-nitrosobissulfat, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, reagiert mit Phenolen zu chinitrolartigen Substitutionsprodukten^[1], die spontan oder säurekatalysiert in Chinone und Dikalium-imidobissulfat, $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$, zerfallen. Phenylhydrazone (1) ($\text{R}^1 = \text{H}$, Alkyl, Aryl, $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$, Aryl, $\text{R}^3 = \text{Aryl}$) reagieren nach Dehydrierung am Stickstoff zu gelben, vorzüglich kristallisierten Azoverbindungen (2).



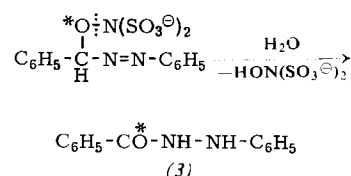
Reaktionsbedingungen: 5 mmol Phenylhydrazon in 120 ml Aceton und 10 mmol Dikalium-nitrosobissulfat in 120 ml Wasser + 0,5 g Natriumacetat werden zu einer orangegelben Lösung vereinigt, die nach etwa 10 min bei 50°C auf die Hälfte eingengt, mit Äther gewaschen und dann eingetrocknet wird. Methanol-Extraktion des Rückstands, Eindampfen und Umkristallisieren aus 80-proz. Äthanol liefern die gelbe, im Kristall Lösungsmittel enthaltende Verbindung (2) in fast quantitativer Ausbeute.

In gleicher Weise lassen sich die Phenylhydrazone von Furfural, Zimtaldehyd, Salicylaldehyd, *o*-Chlorbenzaldehyd, *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzaldehyd, Aceton, Benzophenon, Acetophenon, Isobutyraldehyd, Cyclohexanon und Cyclopentanon zu (2) umsetzen; auch der Substituent im Hydrazonrest [2,3-, 2,4-, 2,5-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$, 2- ClC_6H_4 , 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_4$] läßt sich variieren. Eine 2-Nitrophenyl-, 2,4-Dinitrophenyl- oder Benzolsulfonylgruppe im Hydrazonrest unterbindet die Reaktion aber, ebenso der Ersatz des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs durch eine Methylgruppe; auch Semicarbazone reagieren nicht.

Die Dikalium-*N*-(phenylazo-alkoxy)imidobissulfate (2) entsprechen den bekannten, durch Autoxidation gebildeten Phenylazoalkyl-hydroperoxiden ((2) mit $-\text{OOH}$ statt $-\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$)^[2], den mit Bleitetraacetat erhaltenen Phenylazocarinolacetaten ((2): $-\text{OAc}$ statt $-\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$)^[3] sowie den mit Benzoylperoxid^[4], Salpêtriger Säure^[5] oder Diazoniumsalzen (Formazan-Bildung) gewonnenen Produkten. Die Azo-Konstitution für (2) folgt aus den fast identischen UV-Spektren (λ_{max} in Methanol: 400, 265–270, 215–218 m μ ; $\log \epsilon = 2,7, 4,7, 4,8$) sowie aus der Instabilität entsprechender Alkylazo-Derivate ((2) mit $\text{R}^3 = \text{Alkyl}$). Eine Substitution an den Gruppen R^1 , R^2 oder R^3 durch den

Nitrosobissulfat-Rest ist auf Grund des NMR-Spektrums auszuschließen. Mit Natriumdithionit, Zink/Essigsäure oder an Pd/BaSO_4 aktiviertem Wasserstoff werden – wie bei den Phenylazo-hydroperoxiden – die Hydrazone (1) zurückgebildet. Für die Osotriazolbildung aus Osazonen^[6] ist möglicherweise eine (2) entsprechende Zwischenstufe anzunehmen.

Verbindung (2), mit $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$, zersetzt sich in wäßriger Lösung bei 90°C in $1/2$ Std. zu Benzoessäure-phenylhydrazid (3) und Hydroxylimidobisschwefelsäure^[6,7]; außerdem entstehen Benzoessäure und Phenylhydrazin. Die Zersetzung in ^{18}O -haltigem Wasser zeigt, daß 6% des Sauerstoffs des Säurehydrazids aus dem Wasser stammen (das einmal gebildete Hydrazid (3) tauscht mit Wasser nicht aus!). Das mit $^{18}\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ ^[8] gewonnene Substitutionsprodukt (2) liefert nach der Zersetzung hingegen ein Benzoessäure-phenylhydrazid (3), dessen Sauerstoff zu mehr als 70% aus der Nitrosobissulfat-Gruppe stammt, woraus auf folgenden Mechanismus geschlossen werden darf:



Die hydrolytische Abspaltung des Nitrosobissulfat-Restes verläuft am chinitrolartigen Substitutionsprodukt des 1-Methyl-2-naphthols analog^[9].

Die unvollständige Markierung von (3) könnte außer auf einer Hydrolyse der C–O- statt der O–N-Bindung darauf beruhen, daß der Nitrosobissulfat-Rest in (2) zum Teil über den Stickstoff an den organischen Rest gebunden ist. – Die aus *o*-Chlorbenzaldehyd über (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) nach weitergehender Hydrolyse letzten Endes gebildete *o*-Chlorbenzoessäure zeigt die gleiche Markierung wie das *o*-Chlorbenzoessäure-phenylhydrazid.

Eingegangen am 9. August 1966, ergänzt am 17. November 1966 [Z 333]

[1] H.-J. Teuber u. W. Rau, *Chem. Ber.* 86, 1036 (1953); H.-J. Teuber u. N. Götz, *ibid.* 89, 2654 (1956); H.-J. Teuber u. G. Thaler, *ibid.* 92, 667 (1959).

[2] K. H. Pausacker, *J. chem. Soc. (London)* 1950, 3478; R. Criegee u. G. Lohaus, *Chem. Ber.* 84, 219 (1951).

[3] D. C. Iffland, L. Salisbury u. W. R. Schafer, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 747 (1961).

[4] J. T. Edward u. S. A. Samad, *Canad. J. Chem.* 41, 1638 (1963).

[5] E. Bamberger u. W. Pemsel, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 36, 347 (1903).

[6] H.-J. Teuber u. G. Jellinek, *Chem. Ber.* 85, 95 (1952).

[7] Die Ausbeute an Benzoessäure-phenylhydrazid beträgt nur 20 bis 30%, weil leicht Hydrolyse zu Benzoessäure und Phenylhydrazin eintritt; beim *o*-Chlorbenzoessäure- und Zimtsäure-phenylhydrazid beträgt die Ausbeute 71% bzw. 85%.

[8] H.-J. Teuber u. K.-H. Dietz, *Angew. Chem.* 77, 913 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 871 (1965).

[9] H.-J. Teuber u. N. Götz, *Chem. Ber.* 89, 2654 (1956), dort S. 2662, unten. – Die Chinol-Carbonylgruppe muß hier allerdings durch den *p*-Nitrophenylhydrazon-Rest blockiert sein.

Die Kristallstruktur des Hittorfschen Phosphors

Von Dipl.-Chem. H. Thurn und Prof. Dr. H. Krebs

Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Der rote (Hittorfsche^[1]) Phosphor kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 9,19$, $b = 9,13$, $c = 22,55 \text{ kX}$, $\beta = 106,1^\circ$, mit 84 Atomen in der Elementarzelle.