

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

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).

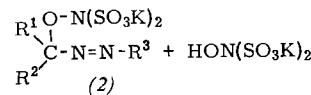
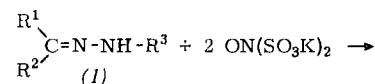
[2] Vgl. G. Kemmler, G. Nonnenmacher, W. Wucherpfennig u. G. Kresze, 8. Europäischer Kongreß für Molekülspektroskopie, Kopenhagen 1965.

## Zur Reaktion von Phenylhyazonen 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<sup>[1]</sup>, 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).



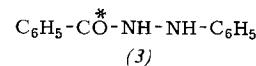
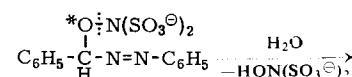
**Reaktionsbedingungen:** 5 mmol Phenylhydrazone in 120 ml Aceton und 10 mmol Dikalium-nitrosobissulfat in 120 ml Wasser + 0,5 g Natriumacetat werden zu einer orangefarbenen Lösung vereinigt, die nach etwa 10 min bei 50 °C auf die Hälfte eingeengt, mit Äther gewaschen und dann eingetrocknet wird. Methanol-Extraktion 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 Furufol, 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-( $\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] 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  $-\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ )<sup>[2]</sup>, den mit Bleitetraacetat erhaltenen Phenylazocarbonilacetaten ((2):  $-\text{OAc}$  statt  $-\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ )<sup>[3]</sup> sowie den mit Benzoylperoxid<sup>[4]</sup>, Salpetriger Säure<sup>[5]</sup> oder Diazoniumsalzen (Formazan-Bildung) gewonnenen Produkten. Die Azo-Konstitution für (2) folgt aus den fast identischen UV-Spektren ( $\lambda_{\text{max}}$  in Methanol: 400, 265–270, 215–218 m $\mu$ ;  $\log \epsilon = 2,7, 4,7, 4,8$ ) sowie aus der Instabilität entsprechender Alkylazo-Derivate ((2) mit  $\text{R}^3 = \text{Alkyl}$ ). Eine Substitution an den Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> durch den

Nitrosobissulfat-Rest ist auf Grund des NMR-Spektrums auszuschließen. Mit Natriumdithionit, Zink/Essigsäure oder an Pd/BaSO<sub>4</sub> aktiviertem Wasserstoff werden – wie bei den Phenylazo-hydroperoxiden – die Hydrazone (1) zurückgebildet. Für die Osotriazolbildung aus Osazonen<sup>[6]</sup> 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 Benzoësäure-phenylhydrazid (3) und Hydroxylimidobisschwefelsäure<sup>[6,7]</sup>; außerdem entstehen Benzoësäure und Phenylhydrazin. Die Zersetzung in <sup>18</sup>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 <sup>18</sup>ON(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub><sup>[8]</sup> gewonnene Substitutionsprodukt (2) liefert nach der Zersetzung hingegen ein Benzoësäure-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<sup>[9]</sup>.

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) → (2) → (3) nach weitergehender Hydrolyse letzten Endes gebildete o-Chlorbenzoësäure zeigt die gleiche Markierung wie das o-Chlorbenzoësäure-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 Benzoësäure-phenylhydrazid beträgt nur 20 bis 30%, weil leicht Hydrolyse zu Benzoësäure und Phenylhydrazin eintritt; beim o-Chlorbenzoësäure- 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 Hittorfischen Phosphors

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

Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

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