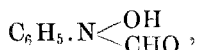


# 110. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von alkoholischem Kali und von Formaldehyd auf Nitrosobenzol.

(Eingang. am 3. Febr. 1902; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. W. Marckwald.)

Äthylalkoholisches oder methylalkoholisches Kali — das Erstere auffallend schnell — reduciren Nitrosobenzol schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Azoxybenzol und zwar zu einem noch höheren Procentsatz als wässrige Alkalien. Während aber Letztere die gleichzeitige Bildung von Nitrobenzol und hydroxyliertem Azoxy- und Azo-Benzol veranlassen<sup>1)</sup>, fehlen alle diese Begleiter des Azoxybenzols, wenn dasselbe unter der Einwirkung äthylalkoholischen Kalis aus Nitrosobenzol entsteht; in diesem Fall findet man ausser dem Azoxybenzol eine prächtig krystallisirende Säure von der Formel  $C_7H_7NO_2$ . Dieselbe lässt sich durch Oxydationsmittel in Nitrosobenzol zurückverwandeln und ist sowohl hierdurch wie durch die violette, auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung auftretende Farbe als Derivat des Phenylhydroxylamins gekennzeichnet. Da sie durch verdünnte Schwefelsäure hydrolytisch in *p*-Amidophenol und Ameisensäure zerlegt wird, muss sie als Formyl- $\beta$ -Phenylhydroxylamin,



angesprochen werden. Diese Auffassungsweise harmonirt sowohl mit den Eigenschaften der Säure  $C_7H_7NO_2$ , welche dem gelegentlich zu beschreibenden Acetylphenylhydroxylamin täuschend ähnlich ist, als auch mit den Ergebnissen synthetischer Versuche: man kann dieselbe Substanz nämlich ferner erhalten<sup>2)</sup>:

1. aus Nitrosobenzol und Formaldehyd im Sinne der Gleichung:



2. aus Phenylhydroxylamin und wasserfreier Ameisensäure.

Die aldolartige Vereinigung von Nitrosobenzol mit Formaldehyd entspricht der Benzoïnbindung und der unter dem Einfluss des Sonnenlichts stattfindenden Addition von Aldehyden an Ketone<sup>3)</sup>.

Wie aber entsteht Formylphenylhydroxylamin aus Nitrosobenzol und äthylalkoholischem Kali? Ich glaube, darauf nur eine Antwort geben zu können: das Nitrosobenzol, bekanntlich ein bisweilen<sup>4)</sup> spe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1939 [1900].

<sup>2)</sup> Sie entsteht wahrscheinlich auch bei der Oxydation von Methylanilin und von Methylendianilid, vgl. die beiden mittelbar vorhergehenden Publicationen von Bamberger und Vuk, sowie Bamberger und Tschirner.

<sup>3)</sup> Klinger, Ann. d. Chem. 249, 138 [1888]; s. a. diese Berichte 24, 1340 [1891]. Auf die Aldehydähnlichkeit des Nitrosobenzols habe ich schon früher aufmerksam gemacht.

<sup>4)</sup> s. z. B. diese Berichte 30, 2279 [1897].

eiförmig wirkendes Oxydationsmittel, oxydirt den Aethylalkohol zu Formaldehyd und dieser lagert sich dann an noch unveränderte Nitrosobenzolmolekeln aldolartig an — ein Vorgang, der (wie oben bemerkt) thatsächlich realisirt werden kann. Anfangs glaubte ich, dass das eigenartige Versuchsergebniss auf der Anwesenheit von Formaldehyd im käuflichen Alkohol beruhe; ich überzeugte mich aber, dass ein von Kahlbaum für photographische Zwecke fabricirter und, wie die Prüfung nach Trillat zeigte, gänzlich formaldehydfreier Spiritus das nämliche Resultat ergab wie die gewöhnliche Handelswaare; es wurde auch noch besonders festgestellt, dass das aus jenem »als besonders rein« übersandten Alkohol dargestellte, alkoholische Kali frei von Formaldehyd war.

Die allenfalls noch zu machende Annahme, dass das Nitrosobenzol den Aethylalkohol zu Ameisensäure oxydirt habe, dabei selbst zu Phenylhydroxylamin reducirt sei, und dass sich dieses dann mit der Ameisensäure zum Formylphenylhydroxylamin condensirt habe, dürfte kaum zutreffend sein, da aus Phenylhydroxylamin und Ameisensäure (selbst wasserfreier) bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit einigermaassen erhebliche Mengen Formylphenylhydroxylamin erhalten werden konnten; überdies würde es sich im vorliegenden Fall nicht um Ameisensäure, sondern um ameisen-saures Kalium handeln, dem man wohl keine formylirende Wirkung zuschreiben kann.

Die Oxydirbarkeit des Aethylalkohols zu Formaldehyd durch Nitrosobenzol ist übrigens nicht befremdend, wenn man sich erinnert, dass auch bei der langsamen Verbrennung des gewöhnlichen Aethers<sup>1)</sup> und des Diäthylperoxyds<sup>2)</sup> Formaldehyd entsteht.

Es war zu erwarten, dass methylalkoholisches Kali aus Nitrosobenzol noch mehr Formylphenylhydroxylamin erzeugt als äthylalkoholisches; der Versuch ergab aber das Gegentheil. Bei Anwendung holzgeistigen Kalis wurde aus Nitrosobenzol überhaupt kein Formylphenylhydroxylamin in Substanz erhalten.

#### Nitrosobenzol und äthylalkoholisches Kali.

Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 20 g Nitrosobenzol in 470 ccm Alkohol tropften innerhalb etwa 20 Minuten 13.3 g in 70 ccm Alkohol befindliches Kali. Die grüne Farbe geht bald in dunkles Braunroth, zum Schluss in helleres Roth über. Eine Viertelstunde nach beendetem Eintragen der Basis erwies sich eine Probe

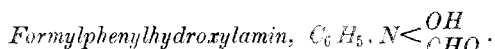
<sup>1)</sup> Legler, diese Berichte 14, 602 [1881]; 18, 3343 [1885]; s. a. Ann. d. Chem. 217, 383 [1883]; Nef, Ann. d. Chem. 298, 292 und 328 [1897]; Baeyer und Villiger, diese Berichte 33, 2485 [1900].

<sup>2)</sup> Baeyer und Villiger, diese Berichte 33, 3391 [1900]; vgl. auch Mulliken, Brown und French, Chem. Centralbl. 1901, I, 671.

der Flüssigkeit frei von Nitrosobenzol. Bei Anwendung von 4 g des Letzteren ist die Reaction, wenn nur mit Brunnenwasser gekühlt wird, bereits nach 4—5 Minuten beendet.

Man überliess den Gefässinhalt in einer Schale freiwilliger Verdunstung und zog den nach Isonitril riechenden Rückstand so oft mit verdünnter Natronlauge aus, bis dieselbe kein Formylphenylhydroxylamin mehr aufnahm (Eisenreaction). Das Unlösliche = A.

Das mit wenig Oel durchsetzte Filtrat wurde ausgeäthert (Aether = B<sub>1</sub>), übersäuert und wieder ausgeäthert; das so erhaltene Aetherextract<sup>1)</sup> hinterliess 2.96 g eines braunen, sehr bald strahlig erstarrenden Oeles, welches sehr häufig mit stets neuen Mengen siedenden Petroläthers extrahirt wurde, bis dieser kein Formylphenylhydroxylamin mehr aufnahm. Beim Erkalten schieden sich prächtige, ganz farblose Platten aus vom Schmp. 65—67°; aus den Mutterlaugen aber neben wenig Nadeln (identisch mit den Platten) etwas dunkel gefärbtes Oel. Alle öligen Parthieen werden vereinigt und in alkoholischer Lösung mit gesättigtem, alkoholischem Kupferacetat versetzt; nach einigem Stehen krystallisirten in reichlicher Menge glänzende, hell graugrün gefärbte Nadeln des reinen Formylphenylhydroxylamin-kupfers, welche mit Salzsäure zerlegt dieses selbst in schön krystallisirter Form lieferten. Es wurde mit den direct in festem Zustand abgeschiedenen Antheilen vereinigt und aus siedendem Petroläther umkrystallisirt; bei der Zerlegung des Kupfersalzes mit Mineralsäuren ist übrigens Vorsicht geboten, da leicht Zersetzung zu Nitrosobenzol eintritt.



Grosse, dünne, unregelmässig begrenzte Krystallplatten oder harte, feine, seidenglänzende Nadeln; beide Formen krystallisiren bisweilen aus derselben Lösung und sind durch Umkrystallisiren wechselseitig in einander überführbar (Dimorphie?). Schmp. 70—71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und recht schwer in kaltem Petroläther.

0.0869 g Sbst.: 0.1956 g CO<sub>2</sub>, 0.0412 g H<sub>2</sub>O. — 0.1217 g Sbst.: 11.8 ccm N (23°, 721 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.

Gef. » 61.40, » 5.27, » 10.33.

Die verdünnte, wässrige Lösung der Formylverbindung nimmt auf Zusatz von Ferrilösungen — gleichviel ob Mineralsäure zugegen

<sup>1)</sup> Die saure Schicht, alkalisirt, gab an Aether nur Substanzspuren ab, welche — den Reactionen nach zu urtheilen — Ortho- oder Para-Amidodiphenylamin sein konnten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 273 [1900].

ist oder nicht — eine intensiv rothviolette (beim Hinzufügen von concentrirter Salzsäure in grünliches Braun umschlagende und beim Verdünnen mit Wasser wieder zurückkehrende) Farbe an; aus sehr concentrirter Lösung fällt Eisenchlorid violettrothe, in verdünnter Salzsäure oder überschüssigem Eisensalz leicht mit tief violetter Farbe lösliche Flocken.

Die durch Ferrilösungen hervorgerufenen Erscheinungen erinnern sehr an die Hydroxamsäuren.

Beim Erwärmen mit Eisenchlorid entwickelt Formylphenylhydroxylamin — auch bei Gegenwart von Salzsäure — Nitrosobenzolgeruch; doch kommt es dabei auf bestimmte Concentrationsverhältnisse an.

Formylphenylhydroxylaminkupfer,  $C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} O. Cu \\ CHO \end{smallmatrix}$ .

Prächtig atlasglänzende, hell graugrüne, blattartige Nadeln, schwer löslich in heissem, äusserst wenig in kaltem Alkohol und fast unlöslich in Wasser; aus der hellgrünen, alkoholischen Lösung krystallisiert beim Abkühlen so viel Substanz aus, dass nahezu Entfärbung eintritt. Verdünnte Mineralsäuren lösen leicht. Der Schmelzpunkt variiert stark mit der Erhitzungsart: erwärmt man das auf  $140^0$  vorgeheizte Bad langsam weiter, so werden die Krystalle bei etwa  $220^0$  dunkel und schrumpfen zusammen, um bei  $225^0$  unter Aufschäumen zu schmelzen. Taucht man sie in ein auf  $208^0$  erhitztes Bad, so schmelzen sie scharf unter völliger Zersetzung bei  $229.5-230^0$  (uncorr.).

0.1437 g Subst.: 0.2646 g  $CO_2$ , 0.0522 g  $H_2O$ . — 0.1233 g Subst.: 9.4 ccm N ( $15^0$ , 716 mm). — 0.1460 g Subst.: 0.0344 g CuO.

$C_{14}H_{12}CuN_2O_4$ . Ber. C 50.06, H 3.58, N 8.34, Cu 18.95.

Gef. » 50.22, » 4.05, » 8.39, » 18.83.

Die Lösung des Kupfersalzes in verdünnter Salzsäure — durch Zusatz einiger Tropfen Säure zur wässrigen Suspension leicht herstellbar — färbt sich, wenn sie mit Eisenchlorid versetzt wird, sehr intensiv rothviolet und entwickelt beim Kochen mit diesem Reagens starken Nitrosobenzolgeruch.

Aether  $B_1$  — 1.43 g Substanz enthaltend — gab bei oft wiederholtem Durchschütteln<sup>1)</sup> an doppeltnormale Salzsäure etwa 0.1 g Anilin ab, dem Spuren einer mit Dampf unflüchtigen Base (anscheinend *p*-Amidodiphenylamin) beigemischt waren; nach dieser Behandlung wurde er mit dem sogleich zu erwähnenden Auszug  $A_1$  (der 0.27 g Substanz enthielt) vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Der Rück-

<sup>1)</sup> Da die Säure nach fünfmaligem Durchschütteln immer noch etwas aufnahm, wurde die Extraction alsdann abgebrochen.

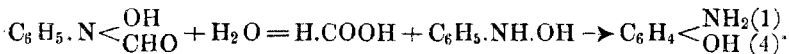
stand löste sich fast vollständig in kaltem Petroläther, aus welchem 1.39 g reines Azoxybenzol (Schmp. 35°) krystallisirten.

Der oben als A bezeichnete Filterinhalt wurde mit Wasser ausgewaschen (das ölhaltige Filtrat gab mit Aether geschüttelt den oben erwähnten Extract A<sub>1</sub>), dann in Aether aufgenommen und mit wässriger Salzsäure durchgeschüttelt. Während diese etwa 0.1 g Anilin, nebst Spuren von *o*-Amidodiphenylamin (?), beseitigte, blieben in der Aetherschicht 12.3 g Azoxybenzol, ein wenig nach Isonitril riechend, zurück; sie krystallisirten vollständig in den bekannten, bei 35–36° schmelzenden, strohgelben Nadeln.

20 g Nitrosobenzol lieferten unter der Einwirkung äthylalkoholischen Kalis: 13.7 g Azoxybenzol, 1.18 g Formyl- $\beta$ -phenylhydroxylamin, 0.25 g Basen (Anilin und vielleicht Spuren von *p*- und *o*-Amidodiphenylamin), ca. 2 g Harz.

Bei einem zweiten Versuch erhielt man aus 18 g Nitrosobenzol 14.8 g reines Azoxybenzol, etwa 0.6 g Formylphenylhydroxylamin und 0.25 g Basen, bestehend aus Anilin und winzigen Mengen von (wahrscheinlich) *p*-Amidodiphenylamin.

#### *Hydrolyse des Formylphenylhydroxylamins,*



0.15 g wurden 2 Stunden der Einwirkung von 10 ccm siedender, einfach normaler Schwefelsäure überlassen und dann mit Dampf behandelt, welcher, neben wenig (aus Phenylhydroxylamin entstandenem) Azoxybenzol, Ameisensäure mit sich führte, an allen ihren charakteristischen Reactionen leicht erkennbar. Dem mit Soda alkalisirten Dampfdruckstand liess sich durch Aether reines *p*-Amidophenol vom Schmp. 184° entziehen.

Die

#### Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Nitrosobenzol

stimmt im Wesentlichen mit derjenigen des äthylalkoholischen Kalis überein (auch hier ist das Hauptproduct der Reaction Azoxybenzol), verläuft aber erheblich langsamer; ferner entsteht Formylphenylhydroxylamin, wenn überhaupt, dann in so winziger Menge, dass es bei dem von mir benutzten Versuchsmaassstab nicht isolirt werden konnte, obwohl in dem schwer löslichen Kupfersalz ein so vorzügliches Abscheidungsmittel zur Verfügung steht. Endlich tritt bei Anwendung methylalkoholischen Kalis unter den Reactionsproducten auch etwas Nitrobenzol auf, wohl deswegen, weil der Reactionsprocess nur langsam verläuft und daher das Aetzkali Gelegenheit hat, auch als solches zu wirken; dass Letzteres bei Abwesenheit von Alkoholen

das Nitrosobenzol zur Hauptsache in Azoxybenzol und Nitrobenzol umwandelt, ist bereits früher dargethan<sup>1)</sup>.

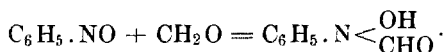
20 g Nitrosobenzol, in 460 ccm Holzgeist befindlich, wurden unter beständiger Wasserkühlung mit einer Lösung von 13.3 g Kali in 70 ccm Methylalkohol innerhalb  $\frac{3}{4}$  Stunden tropfenweise versetzt. Die anfänglich smaragdgrüne Farbe geht allmählich in chromgrün, dann in gelbgrün und schliesslich in braun über. Nach dreistündigem Stehen war noch unverändertes Ausgangsmaterial nachweisbar. Nachdem dasselbe am folgenden Tag verschwunden war, wurde die Flüssigkeit der Verdunstung überlassen und dann nach der oben ausführlich dargelegten Methode verarbeitet. Man erhielt:

Azoxybenzol 14.5 g (rein, Schmp. 35—36°), saure Körper 0.4 g, Nitrobenzol 0.35 g, Paraamidophenol ca. 0.12 g, violetten Farbstoff und amorphe Substanzen ca. 0.23 g, basische Producte 0.12 g, darunter Anilin und eine secundäre Base.

Das Paraamidophenol — zu wenig, um rein isolirbar zu sein — konnte an allen typischen Reactionen erkannt werden. Nitrobenzol wurde als solches und als *m*-Dinitrobenzol (Schmp. 89—90°) identificirt. Der Hauptantheil der sauren Körper war Harz; dieselben zeigten die Eisenreaction des Formylphenylhydroxylamins, ohne dass es trotz eifrigen Bemühens gelang, dasselbe in irgend einer Form zu isoliren.

Die

Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosobenzol ist zur Hauptsache reductiver Natur, daher überwiegend Azoxybenzol entsteht; nebenher findet eine aldolartige Vereinigung statt im Sinne der Gleichung:



2 g Nitrosobenzol, die gleiche Menge einer käuflichen Formalinlösung und 30 ccm Holzgeist wirkten bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenem Gefäss auf einander ein. Nach etwa 12-stündigem Stehen enthielt die inzwischen orangegelb gewordene Flüssigkeit kein Nitrosobenzol mehr. Man liess sie freiwillig verdunsten und extrahirte den theilweise krystallinischen Rückstand so oft mit doppelt-normaler Natronlauge, bis dieselbe sich nach dem Ansäuern auf Zusatz von Eisenchlorid nicht mehr violett färbte. Lauge = L.

Das zurückbleibende gelbe Oel wurde in Aether aufgenommen und zur Entfernung basischer Antheile etwa 6-mal mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt; da dieselbe stets wieder diazotirbare Basen aufnahm, so vermuthe ich, dass in der ätherischen Schicht geringe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1939 [1900].

Mengen Formanilid vorhanden sind, welches durch die Säure jedesmal theilweise Hydrolyse erleidet und daher an dieselbe fortdauernd neugebildetes Anilin abgibt. Letzteres war in dem salzsauren Extract leicht nachweisbar; neben ihm fanden sich Spuren einer secundären Base.

Der Rückstand der ätherischen Schicht bestand aus Azoxybenzol, von welchem fast 1.2 g in reinem Zustande (Schmp. 35–36°) isolirt wurden.

Die Lauge L — zunächst durch Ausäthern gereinigt — wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis dessen Rückstand auf Zusatz von Ferrichlorid sich nicht mehr violett färbte. In der hinterbleibenden wässrigen Lösung schien — den Reactionen nach zu urtheilen — *p*-Amidophenol vorhanden zu sein.

Der Aether enthielt 0.25 g eines braungefärbten, dickflüssigen Oeles; es wurde so oft mit kochendem Petroläther ausgezogen, bis die mehrfach erwähnte Eisenreaction ausblieb; im Rückstand war etwas Harz. Beim Erkalten krystallisirte etwa ein Drittel der gelösten Substanz in Form weisser, gerippter Blättchen, welche bei 68–69° schmolzen und sich auch im Uebrigen als fast reines Formylphenylhydroxylamin mit allen oben angegebenen Eigenschaften erwiesen; einmal aus Petroläther umkrystallisirt, war es analysenrein. Die ölig ausfallenden Parthien reinigte man durch Auflösen in wenig Alkohol und Zusatz von Kupferacetat; das charakteristische Kupfersalz des Formylphenylhydroxylamins erschien nach kurzem Stehen in stark flimmernden, hell graugrünen Nadelchen, welche direct den richtigen Schmelzpunkt von 229–230° (Bad 208°) zeigten; ein Controlpräparat sowie eine Mischung beider verhielt sich im gleichen Heizbad ebenso. Aus dem Kupfersalz wurde die freie Säure mit dem Schmp. 70–71° regenerirt.

Man wird die Ausbeute an Formylphenylhydroxylamin vermuthlich noch steigern können; ich habe dahin abzielende Versuche unterlassen, da mein Zweck — der Nachweis, dass sich jener Körper durch Addition von Formaldehyd an Nitrosobenzol erhalten lässt — erreicht war.

2 g Nitrosobenzol ergaben:

Azoxybenzol (fast 1.2 g), Formylphenylhydroxylamin (0.1–0.15 g), Basen 0.2 g (vor allem Anilin), wahrscheinlich Formanilid und *p*-Amidophenol (äusserst wenig), Harz.

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