

Mitteilungen.

523. Eug. Bamberger und Oscar Baudisch: Oxydation normaler Diazotate mit Hydroperoxyd.

[Mitgeteilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 2. August 1909.)

Die vorliegende Mitteilung ist eine Ergänzung der in den Jahren 1893 und 1894 ausgeführten Untersuchungen¹⁾ über Oxydation normaler Diazotate. Diese Körper werden, wie damals gezeigt wurde, durch Permanganat (Ferricyankalium, Hypobromit) in ein Gemisch von Nitro- und Nitrosobenzol, Azobenzol, Diphenyl, Phenylferrocyanwasserstoffsäure, Diazobenzolsäure, Benzochinon, *o*-Nitranilin . . . verwandelt. Bei Anwendung von Hypobromit entsteht neben dem Hauptprodukt der Oxydation, der Diazobenzolsäure, $C_6H_5.N:N\leqslant OH$, eine sehr viel unbeständige, seinerzeit nicht isolierte Substanz²⁾, welche die bemerkenswerte Eigenschaft zeigt, durch Mineralsäuren unter Bildung von Nitrosobenzol zersetzt zu werden. Genaueres über ihre Natur ließ sich wegen Materialmangel nicht feststellen.

Schon damals³⁾ (1894) vermutete ich, in ihr ein Isomeres der Diazobenzolsäure, nämlich das zu jener Zeit noch unbekannte Nitroso-phenylhydroxylamin, $C_6H_5.N\leqslant OH^NO$, aufgefunden zu haben, kam aber erst kürzlich in die Lage, zusammen mit meinem Privatassistent Dr. Baudisch jene Vermutung zur Gewißheit zu erheben. Obwohl das genannte Nitrosamin inzwischen entdeckt⁴⁾ ist und wir mit den Eigenschaften der beiden Isomeren genau vertraut waren, bereitete ihre Trennung sehr erhebliche Schwierigkeiten; diese lagen — abgesehen von der Zersetzung⁵⁾ des freien Nitrosophenylhydroxyl-

¹⁾ Diese Berichte 26, 471, 482 [1893]; 27, 1273 [1894]. Im Gegensatz zu früher bin ich der Meinung, daß bei der Einwirkung von Lauge auf Diazoniumperbromid Hypobromit das oxydierende Agens ist (l. e. 1275).

²⁾ Ibid. 27, 1274, 1277 [1894].

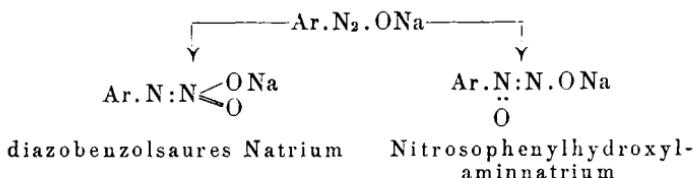
³⁾ Viele Jahre später sagt Angeli, der meine oben zitierte Beobachtung und Vermutung übersehen hat, »es läßt sich erwarten, daß bei Oxydation des Diazobenzolhydrats zusammen mit Phenylnitramin sich auch Nitroso-phenylhydroxylamin bildet.« (»Einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs.« Ahrens-Herzsche Samml. XIII, S. 17.)

⁴⁾ Wohl, diese Berichte 27, 1435 [1894]; Bamberger, ibid. 1553.

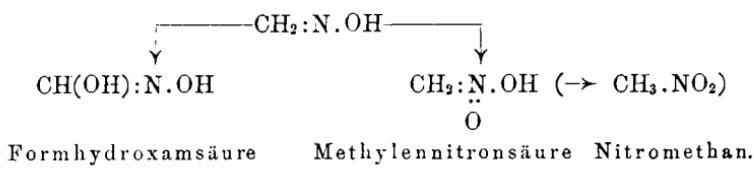
⁵⁾ Ibid. 1553 und diese Berichte 31, 576 [1898].

amins — vor allem darin, daß die Diazobenzolsäure nur von verschwindenden Mengen dieses Körpers begleitet wird, so daß es nicht nur einiger Übung, sondern der Ausarbeitung einer neuen Methode bedurfte, um die winzigen Quantitäten des Nitrosamins in reinem Zustand abzuscheiden. Bei Oxydation des normalen *p*-Chlorphenyldiazotats, $C_6H_4Cl.N_2.O Na$, ist uns die Isolierung des reinen Nitroso-*p*-chlorphenylhydroxylamins endlich gelungen; beim Phenyl-diazotat selbst mußten wir uns nach wochenlangem Herumprobieren schließlich mit dem (freilich jeden Zweifel ausschließenden) Nachweis begnügen, daß neben Diazobenzolsäure tatsächlich Nitrosophenylhydroxylamin entsteht.

Die Oxydation der von uns untersuchten *n*-Diazotate entspricht den Zeichen:



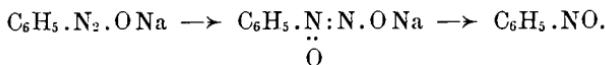
und erinnert¹⁾ an die der Oxime:



Die Antwort auf die Frage, wie sich die schon vor 15 Jahren beobachtete²⁾ Oxydation der *n*-Diazotate zu Nitrosobenzol vollzieht, dürfte kaum, wie es damals als möglich hingestellt wurde, durch die einfache Gleichung:



wiederzugeben sein; es ist viel wahrscheinlicher, daß das Nitrosobenzol aus der Zertrümmerung einer primär erzeugten Nitroso-phenylhydroxylamin-Molekel hervorgeht:



¹⁾ Diese Berichte 35, 4293, 4299 [1902]; 33, 1781 [1900]; 34, 2023, 2263 [1901]; s. auch 35, 3885 [1902] und andere Arbeiten über Oxydation von Aminen mit Caroscher Säure.

²⁾ Diese Berichte 26, 472, 476, 483 [1893]; 27, 1274 [1894].

Ist es doch längst bekannt, daß dieses durch Oxydationsmittel¹⁾ verschiedener Art (Hypochlorit und -bromit, Ferricyankalium und besonders Permanganat) auch bei Gegenwart von Hydroxylionen rasch in Nitrosobenzol verwandelt wird. Im Einklang damit steht, daß bei unseren jetzigen, mit schwach alkalischer Hydroperoxydlösung ausgeführten Oxydationen niemals auch nur eine Spur Nitrosobenzol aufgefunden wurde. Unter den im experimentellen Teil besprochenen Bedingungen oxydieren sich *n*-Diazotate fast augenblicklich, und das entstehende Nitrosophenylhydroxylamin ist gegen alkalisierte Hydroperoxydlösung bei tiefen Temperaturen relativ so beständig, daß es bei raschem Arbeiten keine Zeit zur Zersetzung findet²⁾; Nitrosobenzol ist daher auch nach vollendeter Oxydation nicht vorhanden. Sollte dies dennoch der Fall sein, so ist es erst während der Aufarbeitung durch die Wirkung der Wasserstoffionen aus dem Nitrosophenylhydroxylamin erzeugt worden.

Daß bei den älteren³⁾, mit Ferricyankalium oder Permanganat bewerkstelligten Oxydationen der *n*-Diazotate Nitrosobenzol aus der alkalischen Oxydationsflüssigkeit *unmittelbar* erhalten wurde, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß ein Teil des zunächst entstandenen Nitrosophenylhydroxylamins infolge der intensiven Oxydationskraft des Permanganats oder Ferricyanids und wegen der langen Reaktionsdauer in Nitrosobenzol überging.

¹⁾ Diese Berichte 31, 576 [1898]. Einige im Reagensglas mit einer wäßrigen Lösung von Nitrosophenylhydroxylaminium angestellte Oxydationsversuche ergaben, wie nachträglich bemerkt sei, Folgendes (»NO« bedeutet Geruch nach Nitrosobenzol):

1. Unmittelbar zuvor neutralisiertes, 3-proz. Hydroperoxyd: Kalt zunächst kein »NO«; dies tritt deutlich erst nach etwa $\frac{1}{4}$ -ständigem Stehen hervor. Heiß sofort schwacher »NO«. (30-proz. Hydroperoxyd entwickelt mit $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} NO \\ OH \end{smallmatrix}$ schon bei 0° »NO«, noch heftiger beim Erwärmen, wobei sogleich Geruch nach Nitrobenzol auftritt. Zusatz von Lauge steigert die Reaktion erheblich.)

2. Lösung von $K_4Fe(Cy)_6$: Kalt nach einigen Minuten ziemlich starker »NO«. Heiß sehr starker »NO«.

3. Ein Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$: Schon kalt sofort starker »NO«. Man beachte, wie die Oxydationskraft vom Permanganat über das $K_4Fe(Cy)_6$ zum Hydroperoxyd abnimmt.

²⁾ Bei den 1893 mittels Ferricyanid oder gar Permanganat ausgeführten Diazotat-Oxydationen erfolgte die Aufarbeitung erst nach 60—70 Stunden oder nach noch längerer Zeit.

³⁾ Diese Berichte 27, 471, 482 [1893]. Die Lösungen waren damals etwa 75 bzw. 48 Stunden mit dem Oxydans in Berührung, bis sie verarbeitet wurden.

Diazobenzolsäure ist keinesfalls die Quelle des Nitrosobenzols, denn sie wird in alkalischer Lösung unter den in Betracht kommenden Bedingungen selbst von Permanganat nicht angegriffen.

Aus der früher und auch jetzt wieder festgestellten Tatsache, daß Diazobenzolsäure¹⁾ und Nitrosophenylhydroxylamin sich nicht wechselseitig in einander überführen lassen, ergibt sich, daß beide Oxydationsvorgänge unabhängig von einander verlaufen.

Bei Gegenwart von viel starkem (der Salzhydrolyse entgegen wirkendem) Alkali wird *p*-Chlorphenyldiazotat und vermutlich auch Phenyldiazotat durch Hydroperoxyd nicht merkbar oxydiert; wir vermochten wenigstens weder Chlor-diazobenzolsäure noch Nitroso-chlorphenylhydroxylamin unter diesen Umständen aufzufinden. Das Alkali wirkt lediglich umlagernd auf das normale Salz.

Daß auch die Oxydation von reinem *p*-Chlor-diazoxyd, $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot O \cdot N_2 \cdot C_6H_4Cl$, mittels Hydroperoxyd und verdünnter Lauge den gleichartigen Verlauf nimmt, wurde durch einen besonderen, im experimentellen Teil nicht aufgeführten Versuch festgestellt. Vermutlich ist auch hier das durch die Ätzlauge erzeugte *n*-*p*-Chlorphenyldiazotat als Oxydationsobjekt zu betrachten.

Isodiazotate scheinen durch Wasserstoffsperoxyd und verdünnte Ätzlauge nicht verändert zu werden, was wohl auf ihre allzu geringe Hydrolyse zurückzuführen sein dürfte. Wir heben übrigens ausdrücklich hervor, daß die betreffenden Versuche nur orientierender Natur waren.

In Bezug auf die in der vorliegenden Mitteilung benutzten Formeln und Namen gilt Folgendes: Diazobenzolsäure ist, was ich von Anfang an aussprach²⁾ und meines Erachtens auch bewies, Phenyl-nitramin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$; Hantzsch, der dieser Auffassung anfangs³⁾ (1894) nachdrücklich entgegentrat und sie noch 1899 für irrtümlich hielt, hat sich ihr mehrere Jahre später angeschlossen⁴⁾. Die Säure ist, wie ich durch Darstellung von *N*- und *O*-Esteren zeigte, tautomer⁵⁾; ihre *O*-Ester und ebenso — nach den Untersuchungen von Hantzsch⁶⁾ — ihre Salze leiten sich von einem bisher nicht in freiem Zustand dargestellten Isomeren ab. Ich bezeichne die als

¹⁾ Wohl, diese Berichte **27**, 1436 [1894]; Bamberger, ibid. 1554 [1904].

²⁾ Diese Berichte **26**, 471, 482 [1893]; **27**, 359, 584, 668 und bes. 2601 [1894].

³⁾ Diese Berichte **27**, 1729 [1894]; s. a. **32**, 1722 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 258, 259, 266 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte **26**, 494 [1893]; **27**, 362, 2603, 2604, 2609 [1894]; **29**, 2414 [1896].

⁶⁾ Diese Berichte **35**, 258, 259, 266 [1902].

solche isolierte Substanz von der Formel $C_6H_5.NH.NO_2$ als Phenyl-nitramin, das bisher nur in Form von Estern und Salzen bekannte Tautomere $C_6H_5.N^{OH}_O [C₆H₅.N—N.OH nach der ursprünglichen Ansicht von Hautzsch¹⁾] als Diazobenzolsäure (Phenyl-imino-salpetersäure).$

Nitroso-phenylhydroxylamin ist möglicherweise²⁾ tautomer im Sinne der Formeln $C_6H_5.N^{NO}_O$ bzw. $C_6H_5.N^{OH}_O$; nicht ganz ausgeschlossen ist auch das Symbol $C_6H_5.N^{OH}_O$. Es ist

hervorzuheben, daß trotz Anwendung verschiedener Alkylierungsmittel bisher nur ein Methylester erhalten wurde³⁾). Nach meinem Dafürhalten ist die Formel des Nitrosophenylhydroxylamins bisher nicht eindeutig bestimmt⁴⁾.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Normalphenyldiazotat mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von Hydroxylionen.

160 g Anilin werden mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Salzsäure (250 ccm konzentrierter Säure) und 1 Mol. Natriumnitrit (76.4 g) unter guter Kühlung diazotiert. Die Hälfte der klaren Diazoniumlösung (375 ccm) kühlt man in einem sehr geräumigen Filterstutzen auf -18° ab und läßt dann in die mit Eisstücken reichlich durchsetzte Diazolösung 50-prozentige Natronlauge von 0° bis zu bleibender, stark alkalischer Reaktion einfließen. In die rotbraune, immer noch -6° kalte Diazotatlösung werden nun sofort 914 g 3-prozentiges käuflisches, neutralisiertes Wasserstoffsuperoxyd ($2\frac{1}{2}$ O) auf einmal hinein geschüttet. Sollte die Lösung infolge der Bildung später zu besprechender Säuren nach kurzer Zeit von selbst wieder sauer werden, so korrigiere man diesen Fehler sofort durch nachträglichen Zusatz von

¹⁾ Diese Berichte **27**, 1729 [1894]; s. a. **35**, 258 [1902].

²⁾ Angeli, diese Berichte **29**, 1885 [1896]; Bamberger, ibid. 2413 [1896].

³⁾ Diese Berichte **42**, 1680, Note 1 [1909].

⁴⁾ Diese Berichte **29**, 2412 [1896]; **31**, 583—585, 587 u. 588 [1898]; s. auch **30**, 373 [1897].

⁵⁾ Vergl. Angeli und Castellana, Chem. Zentralbl. **1906** [I], 551, die ich diese Berichte **42**, 1680 [1909] leider zu zitieren versäumte, und Angeli, »Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs« in Ahrens und Herz' Sammlung chemischer Vorträge **1908**, S. 3 ff.

Lauge. Unter mächtigem Aufschäumen scheidet sich ein orangegelber Niederschlag aus. Weder Filtrat noch Fällung kuppeln mit alkalischem α -Naphthol. Der Niederschlag wird innerhalb einiger Minuten dunkelgelb und schließlich braun. Trotz mannigfaltiger Kry stallisations-, Destillations- und Sublimationsversuche gelang es nicht, aus diesem rotbraunen Pulver etwas anderes Krystallisierbares als Azobenzol herauszubringen. Fraktionierte Dampfdestillationen er gaben stark nach Isonitrit und später nach Anis riechende (azidobenzolhaltige?) Kondensate. Wir haben übrigens von der genauen Untersuchung des amorphen und offenbar schwer zu behandelnden Niederschlags¹⁾ Abstand genommen, da er mit dem Zweck vorliegender Untersuchung nichts zu tun hat.

Nachdem die zweite Hälfte der Diazolösung in gleicher Weise mit Natronlauge behandelt ist, werden die Filtrate vereinigt; sie zeigen folgendes eigentümliche Verhalten: sie kuppeln mit α -Naphtholat direkt nicht, wohl aber, wenn man sie ansäuert und einige Minuten sich selbst überläßt. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sie unter gleichzeitiger Verharzung den stechenden Geruch des Nitrosobenzols, während sich gleichzeitig in einem passend angeschlossenen Miuiturkühler gelbe Krystalle von α -Nitranilin an setzen.

Diese Eigenschaften des Filtrats ließen vermuten, daß es sowohl Diazobenzolsäure²⁾, als auch Nitrosophenylhydroxylamin³⁾ enthält; letzteres kann in Bezug auf Kupplungsvermögen von Ungeübten mit Isodiazotatlösungen verwechselt werden, doch tritt die Farberscheinung beim Ansäuern der letzteren erheblich schneller ein.

Das Filtrat wurde zunächst direkt ausgeäthert (das Extrakt enthielt nur wenig Harz), dann unter sehr starker Kühlung angesäuert und die in Form einer weißen Milch ausfallenden Säuren möglichst rasch in Äther aufgenommen. Das gelb gefärbte Extrakt gab bei sofortigem Durchschütteln mit kalter, verdünnter Lauge eine dunkelgefärbte, rotbraune Lösung, die abermals abgehoben wurde. Lauge L.

Die Verarbeitung der letzteren, welche wiederum die Reaktionen der oben genannten zwei Säuren in typischer Weise zeigte, gestaltete sich zu einer schweren Geduldsprobe. Fraktioniertes Ausfällen mit

¹⁾ Oxydiert man in saurer Lösung, so tritt sofort vollständige Verharzung der orangegelben Fällung ein.

²⁾ Diese Berichte **26**, 471, 482 [1893].

³⁾ Wohl, ibid. **27**, 1436 und Bamberger, ibid. 1553 [1894]; **28**, 246 [1895]; **29**, 2412 [1896]; **31**, 574 [1898].

verdünnten Mineralsäuren¹⁾ führte nicht zum Ziel, weil es sich darum handelte, minimale Mengen Nitrosophenylhydroxylamin von größeren Mengen Phenylnitramin abzutrennen, erstere aber, wie wir an einer künstlichen Mischung beider Präparate feststellten, auch bei Anwesenheit geringer Beimengungen von Phenylnitramin beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung selbst bei niederer Temperatur (z. B. — 10°) als Öl ausfällt.

Die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze, welche auf Zusatz von Barytwasser zur Lauge L ausfallen, gestattet zwar auch keine vollständige Trennung, aber immerhin eine Anreicherung des Nitrosophenylhydroxylamins. Obwohl sein Bariumsalz sowohl in Wasser als in Pyridin bei Siedetemperatur weniger löslich ist als das diazobenzolsaure Salz, häuft sich doch das Nitrosophenylhydroxylaminbarium nach wiederholter Krystallisation sehr stark in den Endmutterlaugen an. Man kann an einer Stichprobe jedesmal den ungefähren Erfolg beurteilen: die gelbe Farbe des angesäuerten und mit Dampf behandelten Destillats zeigt *o*-Nitranilin und damit Phenylnitramin an; Nitrosophenylhydroxylamin oder richtiger das daraus durch Mineralsäuren erzeugte Nitrosobenzol verrät sich durch seinen Geruch.

Der an Nitrosophenylhydroxylamin besonders reiche Teil der Bariumsalze wurde mit eiskalter Säure zerlegt, mit Äther aufgenommen, durch Wasser von anhaftender Säure befreit und rasch mit geblühtem Natriumsulfat getrocknet. Beim fraktionierten Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung fielen die beiden Säuren in Form ihrer rein weißen Ammoniumsalze aus. Man sammelte sie in drei Partien und zerlegte einzelne Proben mit Säure. Die erste Fraktion enthielt viel Nitrosophenylhydroxylamin; die dritte dagegen nur *Phenylnitramin vom konstanten Schmp.*²⁾ 46°.

Um das in I enthaltene Nitrosaminsalz von dem noch beigemengten diazobenzolsauren Ammonium zu befreien, benützten wir einen im Lauf der Untersuchung aufgefundenen Unterschied in den Eigenschaften der Salze: Dasjenige des Nitrosophenylhydroxylamins ist in einem Dampf-Ammoniakstrom ziemlich leicht flüchtig und setzt sich, wenn es in nicht gar zu geringer Menge vorhanden ist, bereits

¹⁾ Die Affinitätskonstante von $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} NO \\ \leqslant OH \end{smallmatrix}$ ist etwa 4-mal so gering wie die von $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} OH \\ \leqslant O \end{smallmatrix}$, s. Hantzsch, diese Berichte **35**, 267 [1902]; Hinweis auf die Beständigkeit von diazobenzolsaurem Ammonium s. diese Berichte **27**, 364 [1894].

²⁾ Die Angaben der Schmelzpunkte beziehen sich, wenn nichts Besonderes angegeben ist, stets auf »abgekürzte« und von der Reichsanstalt korrigierte Thermometer.

im Kühlrohr in dendritisch verzweigten Nadeln ab — eine Folge der Dissoziation¹⁾. Die erheblich stärker saure Diazobenzolsäure bleibt bei dieser Behandlungsweise im Kolben zurück²⁾. Auf die Beständigkeit des diazobenzolsauren Ammoniums wurde bereits hingewiesen³⁾.

In unserm Fall war so wenig Nitrosophenylhydroxylaminsalz vorhanden, daß es im Destillat gelöst blieb. Man führte es abermals durch successive Behandlung mit Säure, Äther und Ammoniakgas in feste Form über, zerlegte es mit Eisenchlorid und überschüssiger, verdünnter Salzsäure, schüttelte das mit tiefbrauner Farbe in den Äther übergehende Nitrosamineisen aus und entfernte den Äther (unter Lichtabschluß) bei Zimmertemperatur. Als Rückstand blieben wenig rotbraune, krystallinische Krusten, welche nach der Zersetzung mit kalter Natronlauge alle Eigenschaften einer alkalischen Nitrosophenylhydroxylaminlösung in typischer Weise zeigten, ohne daß auch nur Spuren von Diazobenzolsäure aufzufinden waren. An der Identität mit Nitrosophenylhydroxylamin war kein Zweifel.

Den bisherigen Bemerkungen³⁾ über die Salze des Nitrosophenylhydroxylamins fügen wir noch Folgendes hinzu:

Das Ammoniumsalz ist in heißem Alkohol leicht löslich und fällt beim Erkalten in prächtigen, silberweißen, breiten Nadelchen wieder aus. Schmp. 163—164° (Vorbad 155°). Es sublimiert auf dem Dampfbad zwischen Uhrläsern in glänzend weißen Blättchen — offenbar unter vorübergehender Dissoziation.

Das schon früher⁴⁾ gelegentlich erwähnte *Nitrosophenylhydroxylamin-Eisen* verdient wegen seiner ungewöhnlichen Eigenschaften besondere Beschreibung. Es scheidet sich selbst aus einer überschüssige verdünnte Salzsäure enthaltenden Lösung von Nitrosophenylhydroxylamin auf Zusatz von Eisenchlorid in rotbraunen Flocken aus⁵⁾. In Petrol-

¹⁾ Wohls Angabe, diese Berichte 27, 1435 [1894], daß das Ammoniumsalz bei Wasserbadtemperatur beständig ist, können wir daher nicht unbedingt bestätigen.

²⁾ S. 3574, Note 1.

³⁾ Diese Berichte 27, 1554, 1555 [1894]; 28, 246 [1895]; 29, 2412 [1896]; 31, 578 [1898].

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2412 [1896].

⁵⁾ Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß Nitrosophenylhydroxylamin-kalium sehr bequem (ohne vorherige Darstellung von Nitrosophenylhydroxylamin) nach Claisens Methode der »alkalischen Nitrosierung« direkt aus Phenylhydroxylamin hergestellt werden kann. Hr. Dr. Prager versetzte eine konzentrierte alkoholische Lösung des letzteren (0.5 g) mit einer gesättigten (aus gepulvertem Kali und absolutem Alkohol dargestellten) Äthy-

äther ist es sehr schwer und in Ligroin selbst bei Siedetemperatur nur ganz wenig löslich; beim Erkalten fällt es aus der Ligroinlösung in glänzenden, rotbraunen Kräställchen aus. In kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer, in heißem leicht löslich. Am schönsten krystallisiert es bei langsamem Verdunsten aus Äther; es bildet dann granatrote, zu Rosetten vereinigte Nadeln mit blauem metallischem Oberflächen-schimmer.

Doppeltuormale Salzsäure verändert es selbst bei etwa viertelstündigem Stehen nicht merkbar; erst beim Erwärmen tritt der Geruch nach Nitrosobenzol auf. Konzentrierte Salzsäure nimmt es schon in der Kälte mit blutroter Farbe auf.

0.3001 g Sbst.: 0.0504 g Fe_2O_3 . — 0.2252 g Sbst.: 0.3830 g CO_2 , 0.066 g H_2O .

Ber. Fe 11.99, C 46.25, H 3.21.

Gef. » 11.71, » 46.39, » 3.26.

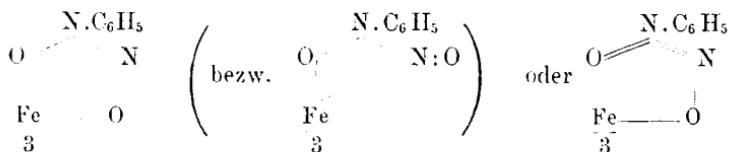
Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Eisen-salzes deuten mit aller Bestimmtheit darauf hin, daß es in die Klasse der »inneren Metallkomplexsalze« gehört, deren Kenntnis durch die letztyährigen Arbeiten von Ley¹⁾ und Tschugaeff¹⁾, sowie Bruni und Fornara¹⁾ in weitgehendem Maß bereichert worden ist. Dieser

latlösung und erhielt, nachdem er unter Kühlung mit fließendem Wasser ca. 2 cem käufliches Amylnitrit zugesetzt hatte, eine krystallinische Ausscheidung, welche, nach wenigen Minuten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, 0.45 g wog und reines Nitrosophenylhydroxylaminiumkalium darstellte: bei etwas längerem Stehen (10 Min.) scheidet sich auch Kaliumnitrit ab. Das Filtrat enthielt außer geringen Mengen des Nitrosaminsalzes Azoxybenzol und äußerst wenig Acetylphenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}=\text{COCH}_3\text{OH}$ (diese Berichte 35, 1883 [1902]), welches von ersterem durch längeres Schütteln mit Wasser getrennt werden kann. Dieses Wasserextract färbt sich mit Eisenchlorid blauishig dunkelrot und erzeugt mit Chlorkalklösung schon in der Kälte Nitrosobenzol — gerade wie ein aus Phenylhydroxylamin und Thioessigsäure dargestelltes Präparat. Die Acetylierung des Phenylhydroxylamins durch Natriumäthylat — eine Art Schotten-Baumannscher Reaktion — ist auffallend und erinnert an einen von mir gemeinsam mit O. Billeter vor 6 Jahren studierten Vorgang (Vierteljahrsschrift d. Zürcher Naturforsch.-Ges. 48, 229 [1903]). — Führt man den Versuch bei 0° aus, so ist die Menge des Nitrosophenylhydroxylaminsalzes nahezu die berechnete. Bamberger.

¹⁾ H. Ley, Ztschr. für Elektrochem. 1904, 954. Diese Berichte 40, 697 [1907], ibid. S. 2950. — L. Tschugaeff, Ztschr. für anorgan. Chem. 46, 144. Diese Berichte 39, 3382 [1906]. Journ. für prakt. Chem. [2] 75, 88 [1907]. — Bruni u. Fornara, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13, (II) 26.

Auffassung entspricht die Tatsache, daß die acetonisch-wäßrige Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht verändert wird, also keine Eisenionen in merkbarer Menge enthält; Fällung von Ferrosulfid tritt erst auf Zusatz eines Tropfens Ätzlauge ein. Nebenbei mag erwähnt werden, daß die Chloroformlösung des Nitrosophenylhydroxylamins den elektrischen Strom nicht leitet.

Vom Standpunkt der Wernerschen Anschauungen über Nebenvalenzen lässt sich das Eisensalz durch die Formel



wiedergeben.

Die Eigenschaft, mit Eisenchlorid ein tiefbraunrotes, durch kalte, verdünnte Salzsäure nicht sofort zerlegbares, mit Äther extrahierbares und nicht ionisierbares Salz zu geben, teilen die Nitrosophenylhydroxylamine meines Wissens nur mit wenigen Körperklassen, z. B. mit den Nitronsäuren (*aci*-Nitroparaffinen); die diesen eigentümliche »Konowalowsches« Reaktion¹) beruht wahrscheinlich ebenfalls auf der Bildung »innerer« Metallkomplexsalze. Auch die braunrote Färbung, welche eine Lösung von Acetylaceton auf Zusatz von Ferri-chlorid annimmt und die beim Schütteln mit Äther (teilweise) in diesen übergeht, hat wohl die nämliche Ursache.

Oxydation von *p*-Chlorphenyl-normaldiazotat mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von Hydroxylionen.

60 g *p*-Chlorauulin wurden mit 126 ccm konzentrierter Salzsäure gut verrieben und mit 37.2 g (1 Mol.) Natriumnitrit diazotiert. Dann ließ man die klare Diazoniumlösung in einem sehr geräumigen Filter-

19) Diese Berichte 28, 1850 [1895]. Ob auch die Ferri»salze« der Nitronssäuren Nichtleiter sind, ist meines Wissens nicht festgestellt.

Bei den Nitroparaffinen mit niederm Molekulargewicht, wie Nitromethan und Nitroäthan, tritt die Reaktion nicht in typischer Weise auf, d. h. die Alkalaisalzlösungen der Nitronsäuren färben sich zwar auf Zusatz von Ferri-chlorid tief rot, aber beim Schütteln mit Äther bleibt dieser farblos. Mit isomerisiertem Nitroäthan einen gefärbten Ätherextrakt zu erzielen, war mir — im Gegensatz zu Konowalow — nicht möglich. Beim Nitropentan dagegen tritt die Reaktion in brillanter Weise ein.

Die nitronsauren Ferriverbindungen scheinen gegen Wasserstoffionen viel empfindlicher zu sein, als das Nitrosophenylhydroxylamin eisen.

stutzen auf -10° abkübeln und unter dauerndem, kräftigen Rühen mit einem geeigneten Holzstück in doppeltnormale Natronlauge von 0° bis zur bleibenden, stark alkalischen Reaktion rasch einfließen. Bei Mangel an Alkali findet infolge von Säurebildung Rückschlag zur sauren Reaktion¹⁾ statt, was zu verhindern ist. Sofort scheidet sich das leuchtend gelbe Diazooxyd $C_6H_4Cl-(N_2)-O-(N_2)-C_6H_4Cl$ ²⁾ als krystallinischer Niederschlag ab. Zu dem Gemenge von alkalischer Diazotatlösung, Diazooxyd und Eis werden nun auf einmal 540 g dreiprozentiges, käufliches Hydroperoxyd von 0° hinzugefügt. Nach wenigen Sekunden tritt mächtige Schaumbildung ein, und die glänzend gelbe Farbe des Diazooxyds geht sehr rasch in helles Orangegelb über. Dieser Farbenumschlag ist in 1—2 Minuten vollendet und damit zugleich die Kupplungsfähigkeit sowohl der Lösung wie des Filterinhalts erloschen. Läßt man das Filtrat nach dem Ansäuern 4—5 Minuten bei 0° stehen, so kuppelt es sehr deutlich, weil das durch den Oxydationsprozeß erzeugte Nitrosophenylhydroxylamin unter dem Einfluß der Wasserstoffionen in *p*-Chlordiazoniumsalz (und *p*-Chlornitrosobenzol) umgewandelt wird. Auf diese Weise wurden 800 g *p*-Chloranilin verarbeitet. Sowohl die Niederschläge N (ca. 490 g; ganz rohe Schätzung, da große Verluste eintraten) als auch die Filtrate F sämtlicher Versuche wurden vereinigt. Ohne die Verarbeitung so erheblicher Mengen wäre die Reindarstellung des Nitroso-*p*-chlorphenylhydroxylamins schwerlich gegliickt.

Zunächst wurden mit einem Teil des Niederschlags N (ca. 90 g) Krystallisationsversuche unternommen, indem er in Chloroform aufgenommen und mit Petroläther fraktioniert gefällt wurde. Auf diese Weise ließen sich beträchtliche Mengen harziger Partien entfernen, während schließlich nach langwierigen Versuchen aus der petrolätherischen Lösung gelbe Krystallchen zur Abscheidung gebracht wurden, welche nach mehrmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin und aus heißem Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von $187.5-188.5^{\circ}$ zeigten und durch unmittelbaren Vergleich mit einem Sammlungspräparat als *p, p'*-Dichlor-azobenzol³⁾ identifiziert wurden. Die Isolierung dieses Körpers wird bequemer durch Destillation mit überhitztem Dampf bei $160-180^{\circ}$ bewerkstelligt; Zusatz von etwa 60—70-prozentigem Kali zeigte sich dabei sehr förderlich.

Als die Temperatur des Ölbades zuletzt bis auf 240° stieg, ging neben dem Dichlorazobenzol ein gelbes, im Destillat zu schönen, eigelben Nadelchen erstarrendes Öl über; Schmp. 110° unscharf. Einmal aus heißem Ligroin krystallisiert, Schmp. $116-117^{\circ}$; zu wenig, um auf Konstanz geprüft werden zu können. In rauchender Salzsäure schon in der Kälte löslich, aus heißer,

¹⁾ Vergl. den ersten Versuch (S. 3572/3). ²⁾ Diese Berichte **29**, 451 [1896].

³⁾ Heumann, diese Berichte **5**, 914 [1872]; Schmp. 183° . Vorländer und F. Meyer, Ann. d. Chem. **320**, 130, Schmp. $183-184^{\circ}$.

doppeltnormaler Salzsäure umkristallisierbar und auf diese Weise von Dichlorazobenzol trennbar. Die saure gelbe Lösung wird durch Nitrit momentan entfärbt und kuppelt dann mit alkalischem α -Naphthol intensiv.

Der größte Teil des Niederschlags N (400 g?) wurde mit sehr verdünnter Natronlauge einige Stunden digeriert und die rotbraune Lösung vom Rückstand N₁ getrennt; das Filtrat scheidet auf Zusatz von Ammoniumsulfat oder Kochsalz eigelbe Flocken ab, die nach zwimaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol den (auch beim Umkristallisieren aus Äther oder Ligroin) konstant bleibenden Schmp.¹⁾ 135.5—136° erreichen. Aus erkaltendem Alkohol goldgelbe, stark verfilzte Nadelchen, unlöslich in Säuren und Alkalien.

0.1051 g Sbst.: 0.260 g CO₂, 0.0321 g H₂O. — 0.1201 g Sbst.: 0.1277 g AgCl.

C₁₂H₈ON₂Cl₂. Ber. C 53.91, H 3.01, Cl 26.21.

Gef. » 53.46, » 3.32, » 26.09.

Näheres vermögen wir wegen Materialmangel nicht auszusagen. Das Verhalten der Substanz macht (unter Berücksichtigung der Analyse) den Eindruck eines *zweifach gechlorten Azoxybenzols*, womit auch die Zusammensetzung in Übereinstimmung steht. Auf die eigentümlichen Schmelzpunktsverhältnisse der asymmetrischen Dichlorazoxybenzole wurde bereits bei früherer Gelegenheit hingewiesen²⁾.

Durch tagelanges Digerieren des Niederschlags N₁ mit ganz verdünnter Lauge konnten noch ca. 0.5 g »Dichlorazoxybenzol« mit Ammoniumsulfat ausgesalzen werden. Dem auf diese Weise gründlich ausgelaugten Niederschlag N₂ ließ sich trotz vieler Bemühungen nur etwa 1 g (?) *p-p'*-Dichlorazobenzol abgewinnen.

Das Filtrat F wurde zunächst zur Entfernung äußerst geringer Harzmengen ausgeäthert, dann unter energischer äußerer und innerer Eiskühlung angesäuert und die in Form einer milchweißen Emulsion ausfallenden Säuren sofort in Äther aufgenommen. Das gelbfärbte Extrakt wurde alsdann bei 0° mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und die dunkelrotbraun gefärbte Lauge abgehoben.

Letztere zeigt die gleichen Eigenschaften wie die Lauge L vom ersten Versuch, d. h. sie enthält offenbar eine substituierte Diazobenzolsäure und ein substituiertes Nitrosoarylhydroxylamin. Auch in diesem Fall wurden die Bariumsalze durch Eintragen von Barytwasser in die Ätzlauge ausgefällt. Filtrat L, Bariumsalze Ba.

Aus dem unter Eiskühlung angesäuerten Filtrat L schied sich reines *p-Chlor-phenylnitramin* vom konstanten Schmelzpunkt 81—82°³⁾

¹⁾ Die Substanz fließt nicht vollkommen zusammen.

²⁾ Diese Berichte 32, 221 [1899]; vergl. die Entdeckung isomerer Azoxybenzole durch Reissert, diese Berichte 42, 1364 [1909]; s. auch Flürscheim, Journ. f. prakt. Chem. [2] 71, 497 [1905]. Unseres Wissens ist die Entstehung von Azoxykörpern aus Diazoverbindungen bisher nicht beobachtet, wohl aber das Umgekehrte. S. diese Berichte 33, 1957 [1900].

³⁾ Vergl. diese Berichte 30, 1261 [1897].

ab, in jeder Beziehung identisch mit einem frisch hergestellten Kontrollpräparat.

Die Bariumsalze Ba wurden mehrere Male mit Wasser ausgekocht und dadurch das *p*-chlordiazobenzolsaure Barium von dem bedeutend schwerer löslichen, auf dem Filter bleibenden *p*-Nitrosochlorphenylhydroxylaminbarium getrennt. Letzteres wurde in einem Schütteltrichter bei Zimmertemperatur mit Salzsäure und überschüssigem Eisenchlorid bei Gegenwart von Äther zerlegt. Die obere Schicht, welche sämtliches Nitrosamineisen in Form einer blutroten Lösung enthält, wurde abgehoben, mit geblühtem Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der rotbraune Rückstand zur Zersetzung des »inneren Komplexsalzes« kurze Zeit mit Natronlauge auf 40—60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die vom Ferrihydroxyd filtrierte Flüssigkeit zunächst alkalisch ausgeäthert (das Extrakt blieb ununtersucht) und die durch Verunreinigungen immer noch blutrot gefärbte Laugenschicht unter Eiskühlung angesäuert. Das ausfallende *p*-Chlornitrosophenylhydroxylamin wurde so bald als möglich in gekühltem Äther aufgenommen, letzterer zur Entsäuerung rasch mit etwas Wasser gewaschen, sofort mit Natriumsulfat getrocknet und nun Ammoniakgas eingeleitet. Die ausfallenden, gelbbrauen, glänzenden Blättchen waren nach dem Waschen mit Alkohol schneeweiss. Sie stellen reines *p*-Chlor-nitroso-phenylhydroxylamin-Ammonium¹⁾ dar und schmelzen identisch mit einem für Vergleichszwecke frisch hergestellten Präparat sowie einer Mischung beider, nämlich bei 164—165°¹⁾.

Auch wurde nicht versäumt, aus einem Teil des Ammoniumsalzes das reine *p*-Nitroso-chlor-phenylhydroxylamin²⁾ (Schmp. 73.5—74.5°) sowie einige andere Salze des letzteren darzustellen und mit entsprechenden Kontrollpräparaten²⁾ zu identifizieren. Das Phenylhydrazinsalz fällt beim Vermischen alkoholischer, nicht zu verdünnter Lösungen der Komponenten in glänzend weißen Blättchen vom Schmp. 115.5—116.5° aus. Unter ähnlichen Umständen krystallisiert auch das Hydroxylaminsalz, welches bei etwa 93—96°(unkorr.) unter Aufschäumen und Zersetzung schmilzt. Das Ammoniumsalz ist in kochendem Alkohol leicht, in kaltem viel weniger löslich und erscheint beim Abkühlen in weißen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmp. 164—165° (Vorbad 15°; von etwa 160° ab Sintern und Schwärzung). Gegen einen Dampf-Ammoniakstrom zeigt es das Verhalten des nicht chlorierten Nitrosophenylhydroxylamins.

Die Eisenverbindung ist ebenso wie das Nitrosophenylhydroxylamineisen (s. oben) ein »inneres Metallkomplexsalz« und gleicht dem

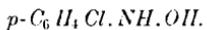
¹⁾ S. den Anhang.

²⁾ S. den Anhang.

ersteren in jeder Beziehung. Man erhält es sehr schön in Form dunkelgranatroter, metallschimmernder Prismen, wenn man seine blutrote ätherische (acetonische oder chloroformische) Lösung verdunsten läßt. Zum Umkristallisieren eignet sich ein Gemisch von Chloroform und Petroläther, welch letzterer nur sehr wenig löst. Auch siedendes Ligroin ist gut brauchbar. Alkohol löst auch beim Kochen schwer.

Auhang.

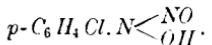
Zur Darstellung des (außer in Dissertationen¹⁾ meiner Schüler) noch nicht erwähnten *p*-Chlorphenyl-hydroxylamins empfiehlt sich folgende, von Dr. Ham vor längerer Zeit ausgearbeitete Methode.



Zur Lösung von 30 g *p*-Chlornitrobenzol in 200 ccm Alkohol wird die Lösung von 4 g Salmiak in 50 ccm Wasser hinzugefügt und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann entfernt man die Flamme, trägt sofort etwa 1.5—1.8 g Zinkstaub ein und schüttelt den Inhalt der Blechflasche eine Minute kräftig durcheinander. Nun wird wieder bis zum Sieden erhitzt, abermals die gleiche Portion Zink eingetragen, eine Minute geschüttelt und diese Operation so lange fortgesetzt, bis die braune Flüssigkeit ganz entfärbt ist. Gesamtverbrauch an Zink 70 g, an Zeit etwa $\frac{5}{4}$ Stunden.

Nach beendeter Reduktion wird die kochende Lösung durch einen Heißwassertrichter filtriert und der Zinkstaub noch zweimal mit wenig Alkohol ausgekocht. Die sehr schwach gelb gefärbte Lösung wird nach Zugabe von 200 ccm Wasser rasch über freier Flamme abdestilliert, bis das Kondensat nicht mehr breunt. Der Kolbeninhalt wird durch einen Heißwassertrichter gegossen und mit siedendem Wasser nachgewaschen, wobei ein Rückstand von 0.9 g (ohne weiteres bei etwa 155° schmelzend; *p,p*-Dichlorazoxybenzol?) zurückbleibt. Die rasch abgekühlte Lösung scheidet atlasglänzende, weiße Blättchen (20 g) von reinem Chlorphenylhydroxylamin ab; aus dem Filtrat lassen sich weitere 3 g gewinnen.

Die Base schmilzt bei 86°; sie löst sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, aus dem sie beim Erkalten reichlich und schnell auskristallisiert, und sehr schwer in Petroläther; kochendes Wasser nimmt sie ziemlich leicht, kaltes schwer auf.



1.5 g *p*-Chlorphenyl-hydroxylamin werden in 10 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 4 ccm doppeltnormaler Salzsäure unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0.7 g Natriumnitrit in 10 g Wasser tropfenweise versetzt.

¹⁾ Renauld 1896, S. 25; Dewas 1900 (Zürich), S. 23; W. Ham 1904 (Zürich), S. 33; s. auch diese Berichte 28, 249 [1895]. Das nitrosierte *p*-Chlorphenylhydroxylamin wurde dargestellt, um es mit dem durch Oxydation von *p*-Chlorphenyl-*n*-diazotat mit Hydroperoxyd erhaltenen verglichen zu können.

Der sich alsbald ausscheidende, weiße Krystallbrei wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und ist alsdann rein, denn der bei $73.5-74.5^{\circ}$ liegende Schmelzpunkt ändert sich nicht bei der Krystallisation aus heißem Ligroin, die wie bei allen Nitroarylhydroxylaminen mit Vorsicht auszuführen ist.

Das durch Nitrosieren von *p*-Chlorphenylhydroxylamin erhaltene Präparat erwies sich mit dem durch Oxydation von *p*-Chlorphenyldiazotat gewonnenen (s. oben) identisch¹⁾.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. des Eidgenöss. Polytechnikums.

524. Eug. Bamberger und O. Baudisch: Einwirkung von Hydroperoxyd auf Nitroso-acetanilid und Notiz über Selbstzersetzung des Letzteren.

(Eingegangen am 2. August 1909.)

Gelegentlich der Studien über die Einwirkung von Diazotaten²⁾ auf Hydroperoxyd haben wir auch das den genannten Diazoverbindungen in seinem Chemismus³⁾ so nahestehende Nitroso-acetanilid, $C_6H_5.N<^{NO}_{CO.CH_3}$, auf sein Verhalten gegen das genannte Reagens geprüft. Der Erfolg war unerwartet; statt daß sich die in diesem

¹⁾ Ich benützte die heutige Publikation als erste sich mir darbietende Gelegenheit, um einen Widerspruch zwischen Angaben von mir (diese Berichte 28, 1218 [1895]) und von Hantzsch (ibid. 38, 2056 [1905]) zu lösen, welche sich auf die Synthese von Diazotaten aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin beziehen. *Ich gebe unumwunden zu, daß Hantzsch in diesem Punkt völlig Recht hat.* Die primären Produkte obiger Reaktion sind normale, nicht aber — wie ich gefunden zu haben glaubte — Isodiazotate. Zur Entschuldigung meines Irrtums darf ich vielleicht anführen, daß die große Empfindlichkeit der Normalsalze gegen Alkohol (das ist die Ursache, warum bei meinen Versuchen die ersten zerstört und daher nicht aufgefunden wurden) zu der Zeit, als ich jene Synthese entdeckte (1895), noch nicht bekannt war und erst später aufgefunden wurde. (Bamberger, diese Berichte 29, 448 [1896]; s. a. Hantzsch).

Übrigens erinnere ich an folgende Fußnote meiner Arbeit vom Jahre 1897 (diese Berichte 30, 2279 [1897]): »So lange der Mechanismus dieses Prozesses ($C_6H_5.NO + NH_2.OH$) nicht klargelegt ist, darf er nicht, wie dies früher von meiner Seite geschah, als Beweis für die Strukturformel des Isodiazobenzols angeschen werden.«

²⁾ Vgl. die voranstehende Mitteilung.

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte 27, 656, 703 [1894]; Bamberger, ibid. 27, 916 [1894]; 30, 366 [1897]. Nach v. Pechmann (l. c. 657) kuppelt Nitrosoacet-*p*-toluid $C_6H_4<^{CH_3}_{N<^{NO}_{CO.CH_3}}$ mit Resorcin in alkalisch-wässriger Lösung. Es sei »unwahrscheinlich, daß vor der Bildung des Azokörpers die