Über O. Fischers Basen aus p-Nitroso-anilinen und Arylhydrazinen, sowie Nachträgliches über Arylazohydroxyanilide;

von *Eugen Bamberger*.

[Mitteilung aus dem analytisch-chemischen Laboratorium des
eidgenössischen Polytechnikums Zürich.]

(Eingelaufen am 6. August 1919.)

O. Fischer¹⁾ entdeckte gemeinsam mit E. Hepp im Jahre 1888 eine eigentümliche Klasse von Verbindungen, welche aus p-Nitrosoanilin, p-Nitromonomethylanilin, p-Nitrosodimethylanilin usw. einerseits und Phenylhydrazin, α -Methylphenylhydrazin, Diphenylhydrazin usw. andererseits entstehen:

eine Gleichung, deren enger Anschluß an die Wirklichkeit durch quantitative Versuche²⁾ in sorgfältiger Weise festgestellt wurde. Die Eigenschaft der neuen Stoffe, sich mehr oder minder leicht, und zwar unter der Einwirkung von Mineralsäuren unter Entwicklung von Stickstoff zu zersetzen, gab Veranlassung, ihnen die Formeln

¹⁾ O. Fischer und Wacker, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 684, 2609 (1888); 22, 622 (1889).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2610 (1888).

und dementsprechend die Namen „Diazobenzolnitrosoanilin“ usw. beizulegen. „Die Entstehung wurde so angenommen, daß sich der Rest des Phenylhydrazins $=N.NH.Ph$ bzw. $=N.NR.Ph$ an den dreiwertigen Nitrosostickstoff direkt addiert.“¹⁾

In neuester Zeit hat O. Fischer²⁾ seine Ansichten etwas modifiziert. Indem er an die Stelle von V. Meyers „chinoider“ Formel der Nitrosoaniline

Caro (z. B. $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NO$) setzt, gelangt er für das aus Nitrosoanilin und Phenylhydrazin entstehende „Diazobenzolnitrosoanilin“ zu einer der Formeln:

fügt aber hinzu, daß „für eine derartige Tautomerie vorläufig kein Beweis vorliegt“. Welchem Symbol er den Vorzug gibt, ist aus dieser Formelzusammenstellung nicht sicher zu entnehmen; vielleicht II, denn es heißt gleich nachher:

„Die von O. Fischer und Wacker erhaltenen, sog. Nitrosodiazokörper sind nichts anderes, als die in der Parastellung des Nitrosobenzolkerns substituierten Amino-derivate der durch E. Bamberger³⁾ später bekannt gewordenen Diazooxyaminobenzole. Das Produkt aus Nitrosodimethylanilin und Methylphenylhydrazin von Fischer und Wacker erscheint in dieser Schreibweise folgendermaßen:

¹⁾ O. Fischer und Wacker, a. a. O. S. 2609.

²⁾ Journ. prakt. Chem. **92**, 60 (1915).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2278 (1897); **32**, 1546, 3554 (1899). Zentralbl. 1909, II, 18.

also durchaus entsprechend der von E. Bamberger aufgestellten Formel für das Produkt aus Nitrosobenzol und α -Methylphenylhydrazin.“

Ich habe mir bald nach Entdeckung der Azohydroxyanilide (Diazooxyaminobenzole) — also vor etwa 20 Jahren — bestimmte Ansichten über die Entstehungsweise und die Konstitution der Fischerschen Stoffe gebildet, bisher aber nichts darüber veröffentlicht. Im Juli 1912 ersuchte mich der Redakteur des Beilsteinschen Handbuchs, Dr. Prager, um mein Urteil in dieser Angelegenheit, nachdem ich zufällig vorher einige den fraglichen Gegenstand betreffende und zur Stütze meiner Auffassung dienende Versuche ausgeführt hatte. 1913 wiederholte und ergänzte ich diese Versuche mit Herrn A. Landau. Meine Ansichten über Fischers Basen hat bereits Herr Sand in seiner Diss. (Zürich, 1898) mitgeteilt. Darauf — also mehrere Jahre vor der letzten Publikation¹⁾ O. Fischers — teilte ich Herrn Prager in einem kurz gefaßten Brief — abgesehen von der Tautomerief Frage — die nachstehend ausführlich wiedergegebenen Ansichten und Versuche mit.

Phenylazohydroxyanilid²⁾ (Diazooxyaminobenzol) entsteht nicht nur aus β -Phenylhydroxylamin³⁾ und Diazoniumsalzen, sondern auch aus Nitrosobenzol und Phenylhydrazin.⁴⁾

¹⁾ Journ. prakt. Chem. **92**, 60 (1915).

²⁾ Nomenklatur, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2283 Note 1 (1897).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 103 (1896); **30**, 2283 (1897); **32**, 1677, 3554 (1899); **35**, 3896 (1902). Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Ges. Zürich **1896**, 178. Diese Annalen **316**, 271 (1901).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 103 (1896); **32**, 3554 (1899); **33**, 3510 (1900). Vgl. auch Bamberger und Landsteiner, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 483 (1893).

Bei dieser Gelegenheit teile ich einen Versuch (vom Februar

- 1) $\text{Ph} \cdot \text{NO} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{Ph} = (\text{Ph} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{Ph})$
 $= \text{Ph} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{Ph} + \text{H}_2$
 - 2) $\text{Ph} \cdot \text{NO} + \text{H}_2 = \text{Ph} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$
-
- 3) $2(\text{Ph} \cdot \text{NO}) + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{Ph} = \text{Ph} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{Ph} + \text{Ph} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$
Phenylazoxyhydroxyanilid

Die in Gleichung 1) als Zwischenglied in Klammern gesetzte Hydrazoverbindung ist hypothetisch.

In gleichartiger Weise verläuft nach meiner Auffassung die O. Fischersche Reaktion:

1897) mit, demzufolge Nitrosobenzol durch Hydrazinhydrat zu Anilin und Azoxybenzol reduziert wird:

Die Lösung von 2 g Nitrosobenzol in 30 ccm Alkohol wurde mit einer Mischung von 2,24 g käuflichem Hydrazinhydrat und 20 ccm Alkohol versetzt. Die Anfangstemperatur von -8° stieg schließlich bis auf $+5^\circ$. Reichliche Stickstoffentwicklung. Nachdem der Geruch nach Nitrosobenzol verschwunden war, ließ man den Alkohol größtenteils freiwillig verdunsten, extrahierte nach reichlichem Wasserzusatz mit Äther und schüttelte diesen mit verdünnter Salzsäure aus. Aus dem Ätherextrakt wurden 0,08 g Azoxybenzol (Schmelzp. 36°), aus der salzsauren Schicht 1,35 g Anilin erhalten (als solches und als Benzanilid identifiziert).

Bei einem zweiten, gleichartig angestellten Versuch, bei dem statt Alkohol Eisessig als Lösungsmittel angewendet wurde, erhielt man 1,5 g Azoxybenzol und 0,4 g Anilin.

Das Azoxybenzol entsteht wohl auch hier sekundär: aus dem unmittelbaren Reduktionsprodukt des Nitrosobenzols, dem Phenylhydroxylamin, durch Kondensation mit Nitrosobenzol.

Die in den Gleichungen 1) bis 3) wiedergegebene Auffassung ist selbstredend nicht die einzig zulässige. Ich wies schon 1896 [Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 103 (1896); vgl. a. **30**, 2279 (1897); **33**, 3508 (1900); **35**, 732 (1902)] darauf hin, daß Nitrosobenzol „sich gegenüber organischen Basen häufig als Oxydationsmittel erweist, indem es zu Phenylhydr-

oxylamin, Azo- und Azoxybenzol usw. reduziert wird“.

gibt mit $\text{Ph} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, das Hydrazon . Wharton,

Diss. Zürich 1905, S. 17. Es ist wohl möglich, daß im vorliegenden Fall das Nitrosobenzol das Phenylhydrazin zu Diazoniumsalz oxydiert (indem es selbst in Phenylhydroxylamin übergeht) und sich

- 4) $2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO} + \text{H}_2\text{N}.\text{NH}.\text{Ph})$
 $= 2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{OH}).\text{NH}.\text{NH}.\text{Ph})$
 $= 2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{OH}).\text{N}:\text{N}.\text{Ph}) + \text{H}_2 + \text{H}_2$
 5) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO} + \text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

 6) $3(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}) + 2(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}.\text{Ph})$
 $= 2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{OH}).\text{N}=\text{N}.\text{Ph}) + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}.$

Der Reaktionsverlauf 3) stimmt grundsätzlich mit dem von 6) überein; der (nicht wesentliche) Unterschied besteht darin, daß die bei 1) und 4) frei werdenden Wasserstoffmolekeln bei 2) zur Bildung von Phenylhydroxylamin, bei 5) zu der von *p*-Phenylendiamin verwendet werden.

Die Analogie im Verhalten der Nitrosobenzole und

diese beiden dann in bekannter Weise [vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 104 (1896) und diese Mitteil. weiter unten kondensieren:

Ein [bei unserem Versuch jedenfalls untergeordneter (s. w. u.)] Teil des Nitrosobenzols mag durch das Hydrazin auch zu Azobenzol reduziert werden, das Mills [Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 982 (1895)] neben Stickstoff als einziges Produkt der Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydrazin anführt, während R. v. Walther (Journ. prakt. Chem. 52, 144) nur Anilin erhalten hat; was aus dem (dehydrogenisierten) Rest des Phenylhydrazins wird, ist den Angaben der beiden Verfasser nicht zu entnehmen. O. Spitzer (Zentralbl. 1900, II, 1108) erhielt, wie Mills, Azobenzol, daneben Benzol und Stickstoff — entsprechend der Gleichung:

Auch die zur Bildung von Phenylhydroxylamin und Azobenzol führende Reaktion zwischen Nitroso- und Hydrazobenzol [Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3508 (1900)] verläuft wohl zunächst analog der im Text unter Gleichung 1) wiedergegebenen:

Da im vorliegenden Fall die Abspaltung von Wasserstoffatomen nicht wohl stattfinden kann, so zerfällt das hypothetische Additionsprodukt.

Ähnlich dürfte die Art der Einwirkung von Nitrosoarylen auf

der p-Aminonitrosobenzole gegen *primäre* Arylhydrazine findet sich weiter bei den *sekundären*.¹⁾

Im Lichte dieser Auffassung erscheint die O. Fischer-Wackersche Reaktion folgendermaßen²⁾:

Arylhydroxylamine [Bamberger und Renauld, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2278 u. 2279, Note 1 (1897)] zu deuten sein:

Die Umkehrbarkeit der Reaktion a) ist bereits von Angeli als wahrscheinlich angenommen. Analoge Additionsprodukte entstehen wohl auch (primär) aus Aldehyden und Hydroxylaminen [Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 4253 (1906)]. Obwohl Bamberger und Renauld nur „einfache“ Azoxykörper erhielten, mögen zugleich (in geringer Menge) „gemischte“ entstanden, aber übersehen worden sein. Ich habe die längst geplante, genaue Nachprüfung der Reaktion unter diesem Gesichtspunkt leider nicht mehr ausführen können; auf obige Möglichkeit ist übrigens seinerzeit von Bamberger und Renauld (a. a. O. S. 2278, Note 2) ausdrücklich hingewiesen.

Über das Additionsvermögen der Nitrosoaryle (speziell den „aldehydartigen Zug in ihrem Charakter“) s. Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1517 (1898); 32, 212, 354 (1899); 33, 3510 (1900); 34, 231 (Note), 232, 243 (1901); 35, 732 (Note 3), 737, 735, 1607 (1902). Ferner diese Annalen 382, 83—90 (1911).

¹⁾ Bamberger und Stiegelmann, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3554 (1899); s. dort auch über die Verwendung der Wasserstoffatome.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 624 (1889).

Primäre Arylhydrazine erzeugen sowohl aus substituierten als aus nichtsubstituierten Nitrosoarylen *Arylazohydroxyanilide*, *sekundäre* dagegen *Arylazoanilidoxyde*.

Die von Fischer aufgeworfene Frage nach der Tautomerie ist zurzeit wegen Mangel an experimentellen (besonders spektroskopischen) Anhaltspunkten schwer entscheidbar. Ich halte es für ziemlich wahrscheinlich, daß den Salzen (und Äthern) der Azohydroxyanilide die früher aufgestellten Formeln Ar.N(OR).N:N.Ar' (I) verbleiben werden, den freien Verbindungen aber das Nitronsymbol Ar.N:N.NH.Ar' (II), bzw. eines der andern, von

Fischer aufgeführten Imidosymbole (s. oben) zuzuweisen sein wird. Mit dieser Annahme steht ihre Fähigkeit, blaue (blaugrüne usw.), vermutlich inner-komplexe Eisensalze oder gelbbraune Kupfersalze zu bilden, keineswegs im Widerspruch. In Lösung könnte — man denke an den Acetessigester — ein Gleichgewicht zwischen I und (vorwiegend) II bestehen und I der Träger jener Eigenschaft sein.

Auffallenderweise wird Phenylazohydroxyanilid von ätherischer Diazomethanolösung nicht angegriffen. Natriumäthylat und Jodmethyl oder Kaliumäthylat und Dimethylsulfat erzeugen Azobenzol, indem als Zwischenprodukt vermutlich der Äther $\text{Ph.N(OCH}_3\text{).N:N.Ph}$ entsteht. Aus dem von Bamberger und Renauld¹⁾ beschriebenen $p\text{-(O}_2\text{N).C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.N(OH)CH}_3$ ist dagegen mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl ein wahrscheinlich als O-Äther anzusprechender Äther erhalten worden. Leider wurde seinerzeit verabsäumt, seine Konstitution sicher festzustellen.

Zwischen Phenylazohydroxyanilid und Nitrosophenylhydroxylamin besteht eine gewisse Analogie in bezug auf Bildungsweise, die allein nicht viel besagen würde, und Eigenschaften (charakteristische, vermutlich inner-kom-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2284, 2285 (1897).

plexe Eisensalze). Ich glaube daher, daß auch die Tautomerieverhältnisse bei beiden Körperklassen ähnlich zu beurteilen sind:

wobei freilich zu bemerken ist, daß als Träger jener Eisenreaktion sich nicht I und II, sondern Ia und II entsprechen.

Ein dritter Fall wahrscheinlicher und wohl auch gleichartiger Tautomerie liegt bei einem andern Phenylhydroxylaminabkömmling, dem Diphenyloxyformamidin vor:

dessen nahe Beziehungen zum Phenylazohydroxyanilid²⁾ schon früher von mir³⁾ und — was ich leider übersehen hatte — noch früher von Ley⁴⁾ hervorgehoben wurden.

¹⁾ E. Bamberger, Vierteljahrsehr. d. Züricher naturforsch. Ges. 1896, 176. Angeli, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1884 (1896). Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1680 (Note 1), 3569, 3572 (1909); 45, 2054, 2055 (Note 1) (1912); 48, 357 (Note 8) (1915). S. auch Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2413 (auch Note 2) (1896); 31, 576—578 (1898).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 720, 1875 (1902).

³⁾ a. a. O. S. 718.

⁴⁾ Herr Ley machte mich gütigst darauf aufmerksam, daß er auf die Beziehungen beider Körperklassen bereits 1898 hingewiesen (Ber. d. d. chem. Ges. 31, 244) und auch die Tautomerie der Oxyamidine erörtert hat, für welche er (Ber. d. d. chem. Ges. 31, 243; 34, 2621) die Formeln $\text{R.}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}-\text{CH}:\text{NPh}$ aufstellte. An gewissen

Arylazohydroxyaniliden stellte ich neuerdings fest, daß auch sie nicht nur (sehr schwach) sauer, sondern auch (sehr schwach) basisch, also amphoter sind — wie die Oxyamidine von Ley [Ber. d. d. chem.

Auch hier liegt eine Säure mit blauem Eisen- und braunrotem Kupfersalz vor, deren inner-komplexe Natur durch die ausgezeichneten Untersuchungen Leys über Oxamidine außer Zweifel gesetzt sind.

Endlich sind noch die durch tieffarbige Eisensalze gekennzeichneten N-Acylarylhydroxylamine anzuführen, bei denen — worauf ich erst unlängst¹⁾ hinwies — ebenfalls die Annahme einer Tautomerie

nahe liegt. Sie entsprechen strukturell den Oxyamidinen

und wurden bei der Hydrolyse gewisser Oxyamidine (mit kochendem Wasser) erhalten:

Das Verhalten der Fischerschen „Diazonitrosoaniline“ ähnelt, so weit man nach den bisherigen Angaben urteilen kann, demjenigen meiner *Arylazohydroxyanilide*. Nur in einer Beziehung besteht ein anscheinend wesentlicher Unterschied: die Arylazohydroxyanilide zersetzen sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren unter Bildung von Stickstoff, Phenolen und Arylhydroxylaminen (bzw. deren Umwandlungsprodukten), Fischers $\text{Ph} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{N}(\text{OH}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ dagegen in Stickstoff, Phenol, Nitrosodimethylanilin und Dimethyl-*p*-phenylendiamin.²⁾ Dieser

Ges. 34, 2622, 2625 (1901)]: ich löste $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ [Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2286 (1897)] in Aceton und teilte die Lösung in a) und b). a) wurde in das gleiche Volum Wasser gegossen und schied unverändertes Anilid aus; b) dagegen blieb, als es in das gleiche Volum konz. Salzsäure gegossen wurde, klar (violettrote Färbung); erst auf Zusatz von Wasser fiel das Anilid aus. Ganz ähnlich verhielt sich $\text{Ph} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{Ph}$ [Ber. d. d. chem. Ges. 29, 103 (1896); 32, 1676, 3554 (1899). Diese Annalen 316, 272 (1901)].

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1116 (1919).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 622 (1889).

Unterschied ist indes nur scheinbar. Auch bei Zersetzung der Fischerschen Verbindung dürfte sich zunächst ein

Arylhydroxylamin, nämlich bilden und dies erst

nachträglich der Zersetzung anheimfallen:

In der Tat erhält man nach einer Untersuchung von v. Pechmann und Schmitz¹⁾ unter Bedingungen, unter denen die Bildung von p-Dimethylaminophenylhydroxylamin zu erwarten ist, ein Gemisch von p-Nitrosodimethylanilin und p-Dimethylphenylendiamin. Jene Beobachtung, die meiner Auffassung zunächst zu widersprechen schien, ist also in Wirklichkeit geeignet, sie zu stützen.

Nebenbei bemerkt, bilden sich auch beim Erhitzen von Phenolazohydroxyanilid mit verdünnter Schwefelsäure unter bestimmten, nicht ganz leicht zu treffenden Bedingungen Spuren von Nitrosobenzol — z. B., wenn man 0,3 g 30 Sekunden mit 10 ccm siedender, doppeltnormaler Schwefelsäure und 5 ccm Wasser behandelt; in den Kühler destillieren alsdann farblose, in geschmolzenem Zustand grüne Krystalle von dem bekannten stechenden Geruch. Die gleichartige Erscheinung tritt ein, wenn man 2 g p-Tolylazohydroxy-p-toluid²⁾

(Schmelzp. 130—131°), aus p-Tolyldiazoniumsalz und p-Tolylhydroxylamin leicht erhältlich, in entsprechender Weise der Einwirkung von 20 ccm zweifach normaler Schwefelsäure und 5 ccm Wasser einige Stunden unterwirft. Das Nitrosoaryl ist stets nur am Anfang kurze Zeit wahrnehmbar. Devas³⁾ erhielt bei der Behandlung

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 294 (1898).

²⁾ L'Orsa, Diss. Zürich (Wiesbaden) 1896, S. 62.

³⁾ Diss. Zürich 1900, S. 60, 62.

von $\text{Ph.N:N.N(OH).}\langle\text{C}_6\text{H}_{10}\rangle\text{Cl}$ [aus $\text{Cl.}\langle\text{C}_6\text{H}_{10}\rangle\text{NH(OH) + Phenyl diazoniumsalz}$] mit kochender verdünnter Schwefelsäure u. a. sehr wenig schwachgelbe, mit grüner Farbe schmelzende Krystalle vom Schmelzp. $78-80^\circ$ — ohne Zweifel *p*-Chlornitrosobenzol, das bei $89,5^\circ$ schmilzt.¹⁾

E. Hindermann²⁾ stellte fest, daß

(Schmelzp. $130-131^\circ$) und Schwefeldioxyd in ätherischer Lösung ebenfalls Spuren von Nitrosobenzol erzeugen.

Die Arylazohydroxylanilide verhalten sich wie schwache Säuren³⁾: sie bilden (durch Wasser hydrolysierbare) Alkalisalze, werden durch Eisenchlorid intensiv gefärbt (wohl innere Metall-Komplexsalze) und in alkoholischer oder acetonischer Lösung durch Cupriacetat gefällt. Diese Eigenschaften teilen sie mit den Verbindungen O. Fischers — eine diesem Forscher anscheinend entgangene, aber für das vorliegende Strukturproblem nicht unwichtige Tatsache. Daß sie zugleich (sehr schwach) sauer sind, wurde bereits erwähnt.⁵⁾

Phenylazohydroxy-*p*-dimethylaminoanilid,

Den Angaben von Fischer und Wacker⁶⁾ möchte ich folgendes hinzufügen:

Die Verbindung ist zweckmäßig durch Krystallisation aus kochendem Aceton zu reinigen; beim Erkalten

¹⁾ Bamberger, Vierteljahrsschr. d. naturforsch. Ges. Zürich 1896, Bd. 41 S. 87; sowie die Züricher Dissertationen von Renauld (1896) und Ham (1904).

²⁾ Diss. Zürich (Basel) 1897 S. 87 (s. a. S. 156).

³⁾ S. unten S. 160.

⁴⁾ S. S. 139, Fußnoten 3 und 4.

⁵⁾ S. 144, Note 4.

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2610 (1888).

scheidet sie sich — besonders reichlich, wenn man auf 0° abkühlt — in atlasglänzenden, flachen, hellgelben Nadeln aus; man wäscht mit kaltem Alkohol nach. In Methyl- und Äthylalkohol ist sie in der Hitze ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer löslich. Die Schmelzpunktsangabe „103°“ ist nur bedingt gültig; die Krystalle schmelzen, richtiger zersetzen sich je nach der Heizgeschwindigkeit bei ganz verschiedenen Temperaturen; z. B. 119° (Vorbad 93°), 113° (Vorbad 18°, langsames Erhitzen) usw.

Die gelbe Lösung des Hydroxyanilids in Aceton, Holzgeist, Alkohol usw. wird auf Zusatz verdünnter Mineralsäuren sofort (fast) farblos; auf Zusatz von Wasser bleibt die Lösung klar, falls sie nicht einen gar zu geringen Überschuß an Säure enthält; erst Natriumacetat bringt die gelbe Base unverändert wieder zur Abscheidung. Häufig blieb auch die mit Säure versetzte Lösung deutlich gelb. In einem Fall gelang es, die gelben, mehlfein zerriebenen Krystalle für einen Augenblick durch Verreiben mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in Lösung zu bringen, aus der sich alsbald ein farbloses Salz ausschied.

Die mittels der genannten organischen Solventien hergestellte Lösung wird schon durch wenig Wasser gefällt; gießt man sie aber in das ein- bis anderthalbfache Volumen starker (z. B. 30prozentiger) Natronlauge oder 25prozentiger Kalilauge, so findet keine Ausscheidung statt; die Farbe nimmt trotz der Verdünnung eher zu als ab. Bei Zugabe von (genügend) Wasser krystallisiert das Hydroxyanilid wieder aus. Die alkalische Lösung enthält also gelbe, leicht hydrolysierbare Salze. Alkoholisches Kali löst Fischers Verbindung daher leichter als Alkohol allein. Letztere ist also amphoter. In seiner neuesten Arbeit¹⁾ giebt O. Fischer an, daß seine Anilide Pikrate geben. Diese Eigenschaft kommt indes auch Neutralkörpern (z. B. Kohlenwasserstoffen) zu.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 92, 60 (1915).

Konz. Schwefelsäure löst den Azokörper leicht mit hell goldgelber Farbe, deren Nuance auch nach 10 Minuten (vielleicht noch viel länger) gleich bleibt. Gießt man die Lösung in Wasser, so bleibt sie klar und „kuppelt“, in α -Naphtholat gegossen, tief rot. Unter gleichen Bedingungen „kuppelt“ auch Phenylazohydroxyanilid mit derselben Farbe.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Arylazo-hydroxyanilids mit ganz wenig stark verdünntem Eisenchlorid, so wird sie dunkel olivgrün — besonders stark bei Zugabe von wenig Wasser; auch Verdünnung mit viel Wasser bewirkt keine Fällung. Überschüssiges Eisensalz hellt die Farbe stark auf und verwandelt sie über Braunrot in Orange. (Das unten beschriebene *p*-Nitrophenylazohydroxyanilid wird in alkoholischer Lösung durch Ferrichlorid dunkel braungrün gefärbt.) Die alkoholische oder acetonische Lösung des Anilids scheidet auf Zusatz von alkoholischem Cupriacetat in reichlicher Menge ein gelbes, von Herrn Landau analysiertes Kupfersalz von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} - \text{N}_2 \cdot \text{Ph}$ ab.

Die eisessigsäure Lösung „kuppelt“ mit α -Naphthylamin nur allmählich; nach 48 Stunden (vielleicht schon früher) ist die Farbe tief violettrot¹⁾. Zusatz von etwas Zinkstaub scheint die Färbung nicht sehr erheblich zu beschleunigen.

Versuche zur Methylierung des Phenylazohydroxy-*p*-dimethylanilids

(ausgeführt mit Herrn *Alexander Landau*).

10 g (1 Mol.) der fein gepulverten Base werden mit ganz wenig absolutem Alkohol angeteigt, unter Kühlung mit einer Lösung von Kalium (1 At.) in absolutem Alko-

¹⁾ Über die Unterschiede dieser „Kupplung“ bei verschiedenen Arylazo-hydroxyamiden s. Bamberger und Renauld, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2284—2287 (1897).

hol versetzt und allmählich bei 0° — um der sonst eintretenden Selbsterwärmung vorzubeugen — 14,65 g (1 Mol.) reines Dimethylsulfat (Kahlbaum) hinzugefügt. Unter Gasentwicklung scheiden sich fast augenblicklich orangefarbige Krystalle (20,27 g) ab. (Filtrat F.) Man laugt sie zur Entfernung von methylschwefelsaurem Kalium und allfällig entstandenem quaternärem Amoniumsalz mit Wasser aus, verreibt das Ungelöste (4,61 g) gründlich mit 30 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure, wobei 2,6 g unverändertes Ausgangsmaterial zurückbleiben, fällt das karminrote Filtrat mit konz. Natriumacetatlösung und krystallisiert den (vollständig erst bei etwa 267° schmelzenden) Niederschlag aus kochendem Nitrobenzol um, wobei jedesmal mit heißem Alkohol nachgewaschen wird. Analysen¹⁾ der orangeroten, konstant bei 271° (unkorr.) schmelzenden Krystalle:

- I. 0,2154 g gaben 0,5657 CO₂ und 0,1456 H₂O.
 0,1476 g „ 27,4 ccm Stickgas bei 17,5° u. 732 mm Druck.
 II. 0,2105 g „ 0,5523 CO₂ und 0,1414 H₂O.
 0,1564 g „ 29,8 ccm Stickgas bei 15,5° n. 717 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₂₀ N ₄	Gef.	
		I	II
C	71,64	71,63	71,55
H	7,46	7,51	7,46
N	20,90	20,58	20,88

Zusammensetzung und Eigenschaften kennzeichnen die in verdünnten Mineralsäuren leicht lösliche Base hinreichend als das längst bekannte symmetrische *Tetramethyldiaminoazobenzol* (CH₃)₂N—C₆H₄—N:N—C₆H₄·N(CH₃)₂.

Filtrat F setzt erst beim Stehen, dann beim Einengen im Vakuum (bei 30—40°), schließlich beim Verdünnen mit Wasser braune Krystalle, bzw. Fällungen ab (zusammen 1,66 g), welche mit Wasser ausgewaschen, zur Entfernung beigemengten Tetramethyldiaminoazobenzols mit verdünnter Schwefelsäure verrieben und dann abgesaugt werden. Der Rückstand (0,87 g) zeigt

¹⁾ Nr. II entstammt einem andern Versuch.

in alkalischer Lösung die für die Fischersche Base charakteristische olivgrüne Färbung auf Zusatz eines Tropfens verdünnten Eisenchlorids, aber in ziemlich schwachem Grad. Nach gründlichem Verreiben mit doppeltnormaler Salzsäure wird er so oft aus kochendem Alkohol, aus dem er sich beim Erkalten reichlich ausscheidet, umkrystallisiert, bis die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. So werden schließlich rotbraune, glänzende, unscharf bei 135—142° ohne Aufschäumen¹⁾ schmelzende Prismen erhalten, deren Basizität noch geringer zu sein scheint als diejenige der Fischerschen Base — aber in so geringer Menge, daß wir für die Reinheit des Präparats nicht bürgen können, ja — sie nicht einmal für wahrscheinlich halten. Beim Erhitzen mit zweifach normaler Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit orangegelber Farbe unter Entwicklung von Gas (Stickstoff?) und schwachem, aber deutlichem Geruch nach Phenol.

Ob hier der gesuchte Äther $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{OCH}_3)\cdot\text{N}_2\cdot\text{Ph}$ vorliegt, ist sehr fraglich.

Das Tetramethyldiaminoazobenzol ist vielleicht als Zersetzungsprodukt des unter der Einwirkung des alkoholischen Kaliumäthylats zerfallenden Äthers $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{OCH}_3)\cdot\text{N}:\text{NPh}$ anzusprechen:

Die Reduktion (zu Benzol und Methylalkohol) würde auf Kosten des Alkohols erfolgen; ob dieser zu Aldehyd oxydiert wird, ist leider zu prüfen versäumt worden. Benzol war deutlich am Geruch wahrnehmbar und wurde in einem besondern Versuch durch Überführung in Nitrobenzol (bzw. Anilin und Phenylazo- β -naphthol) sicher identifiziert.

Diese Dissoziation des hypothetischen Methyläthers

¹⁾ Fischers Base schmilzt unter Aufschäumen.

würde ganz derjenigen entsprechen, die $\text{Ph.N}(\text{OCH}_3)(\text{CO.C}_6\text{H}_5)$ und $\text{Ph.N}(\text{OCH}_3).\text{COOC}_2\text{H}_5$ unter der Einwirkung von Alkalien erleiden.¹⁾

Als der Versuch unter genau gleichen Bedingungen (auch in bezug auf Reaktionsdauer), aber unter Weglassung des Methylsulfats wiederholt wurde, war die Bildung von Tetramethyldiaminoazobenzol nicht feststellbar; beim Hinzufügen des Methylierungsmittels erfolgte sie fast augenblicklich. Bei *längerer* Versuchsdauer dürfte sich Tetramethyldiaminoazobenzol aus der Fischerschen Base und Kaliumäthylat auch ohne methylierenden Zusatz bilden.²⁾

Phenylazohydroxy-p-aminoanilid³⁾,

(Nach Versuchen von *Alexander Landau*.)

Die alkoholische Lösung wird durch wenig wäßriges Eisenchlorid olivgrün, durch mehr Eisenchlorid orange gefärbt.

1. Alkoholisches Cupriacetat fällt ein Kupfersalz in Form braungrüner, flimmernder Blättchen, die sich bei 186—187° (Vorbad 100°) unter Verpuffung zersetzen.

2. Beim Verreiben mit verdünnter Schwefelsäure wird der Azokörper farblos, ohne sich merkbar zu lösen. Die Angabe von Fischer und Hepp, daß er sich mit Mineralsäuren rot färbt, trifft nur für das Rohprodukt zu; die reine, aus Alkohol krystallisierte Verbindung gibt farblose Salze.

3. Eine kleine Probe wird in einigen Tropfen Aceton gelöst und in doppelt normale Schwefelsäure gegossen: Fällung des farblosen Sulfats, beim Verdünnen mit

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1113—1115, 1118, 1122 (1919).

²⁾ Bekanntlich wird auch Ph.NH.OH schon bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholisches Kali bei längerem Stehen in Wasser und Azobenzol zerlegt (Ber. d. d. chem. Ges. 33, 274 (1899).

³⁾ O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 685 (1888).

Wasser keine Auflösung. Verreibt man mit doppelt-normaler Salzsäure, so entsteht ein farbloses Salz, beim Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung, aus der Natriumacetat die Base wieder abscheidet.

4. Eine ziemlich konz. alkoholische Lösung, die auf Zusatz von etwas Wasser das Anilid abscheidet, wird nicht gefällt, wenn man sie in wäßrige, 25prozentige Natronlauge gießt. Es entsteht eine klare, tiefgelbe Lösung.

5. Die fein gepulverten und mit Alkohol innig verriebenen Krystalle lösen sich auf Zusatz von alkoholischem Kaliumäthylat klar auf; beim Reiben scheidet sich ein Kaliumsalz in Form hellgelber Blättchen ab. Letztere werden beim Verreiben mit Wasser hydrolysiert.

Nachträgliches über Arylazohydroxyanilide.¹⁾

Zur Vervollständigung der bisherigen sehr spärlichen Angaben teilen wir folgendes mit.

Phenylazohydroxyanilid, $\text{Ph.N}_2\text{N(OH).Ph.}$

(Bearbeitet mit *K. Blaschke* 1904, ergänzt mit *A. Landau* 1913.)

Die zweckmäßig aus heißem Alkohol oder Benzol umzukrystallisierenden verfilzten, zitronengelben Nadelchen färben sich am direkten Sonnenlicht bald braun.

0,2088 g gaben 0,5192 CO_2 und 0,0984 H_2O .

0,0808 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 18° und 724 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$		Gef.
C	67,6	67,8
H	5,16	5,23
N	19,71	19,82

Konz. Schwefelsäure löst zu allererst mit gelber, sehr rasch durch eine Reihe von Zwischenfarben in Dunkelgrün übergehender Farbe; gießt man die grüne Lösung

¹⁾ Vgl. die vorläufigen Mitteilungen Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 104 (1896) und **32**, 3554 Note 1 (1899); ferner obige Zitate S. 139, Note 3 und 4.

in Wasser, so wird sie trüb und schwach gelb und kuppelt intensiv mit α -Naphtholat.

Silbernitratlösung erzeugt einen in Ammoniak leicht löslichen, zitronengelben, sich schon nach wenigen Sekunden schwärzenden Niederschlag; fast gleichzeitig tritt Geruch nach Nitrosobenzol auf. Vom Cupri- und Ferrisalz war schon in einer früheren Mitteilung¹⁾ die Rede. Kocht man die mit einer Spur Eisenchlorid versetzte, blaue, alkoholische Lösung, so findet Gasentwicklung statt unter Bildung von Nitrosobenzol. Die eisessigsäure Lösung wird auf Zusatz von α -Naphthylamin in der Kälte allmählich, beim Erhitzen oder bei Zusatz von wenig Zinkstaub fast sofort violettrot. Beim Abkühlen der erhitzten Lösung wird (wie bei Arylazoaniliden, d. i. Diazoaminoverbindungen) die Farbe stärker.

Kochende konz. Salzsäure (40 ccm) zerlegt das Anilid (3 g) innerhalb weniger Minuten in Stickstoff, *Phenol* (Schmelzpunkt des Tribromphenols 95°) und *p*-*Chloranilin* (Schmelzp. 71—72°); zugleich scheinen sehr kleine Mengen Chlorbenzol zu entstehen — vermutlich auch o-Chloranilin nebst etwas Anilin und Azoxybenzol, deren Nachweis versäumt wurde. Chloranilin ist zweifellos das Umwandlungsprodukt von Phenylhydroxylamin. Phenylazohydroxyanilid verhält sich gegen alkoholisches Kaliumäthylat und Methylsulfat im Prinzip gleichartig wie die Base von Fischer und Wacker²⁾: auf Zusatz von Dimethylsulfat zur Äthylatlösung nimmt man auch hier trotz Eiskühlung sofort lebhafte Gasentwicklung, ferner stechenden Geruch nach Aldehyd und nach Benzol wahr; es entsteht *Azobenzol* (Schmelzp. 68°). In einem besonderen, mit 15 g ausgeführten Versuch wurde das Benzol [wie oben³⁾] in Form von Nitrobenzol (bzw.

¹⁾ Diese Annalen 316, 272 (1901). Gewisse Azohydroxyanilide werden in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt, vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2244 (1907).

²⁾ Vgl. oben S. 149.

³⁾ S. 151.

Anilin, bzw. Phenylazo- β -naphthol) identifiziert und zugleich festgestellt, daß es nicht von Anisol begleitet wird. Zu diesem Zweck wurde die alkoholische Lösung sogleich nach beendeter Reaktion stark mit Wasser verdünnt, der abgestuften Dampfdestillation unterworfen, die zuerst übergehenden Öle auf einem Naßfilter gesammelt und mit Jodwasserstoffsäure ($D=1,96$) auf $130-140^{\circ}$ erhitzt. In dem stark nach Benzol riechenden Druckrohr war kein Phenol nachweisbar (Methode von Graebe).

Wenn man die absolute alkoholische Lösung von 0,9 g Phenylazohydroxyanilid mit einer ebensolchen von 0,1 g Natrium vermischt und nach Zusatz von 0,8 g Jodmethyl einige Tage im Dunkeln stehen läßt, so ist die alkalische Reaktion verschwunden. Aus der größtenteils vom Alkohol befreien und in alkalisches Wasser gegossenen Lösung läßt sich leicht *Azobenzol* isolieren.

Bei Versuchen zur Methylierung des Anilids mit ätherischem Diazomethan blieb es unverändert.¹⁾

Die Chloroformlösung des Phenylazohydroxyanilids zersetzt sich ziemlich rasch unter Abscheidung von Flocken, wobei — wie übrigens auch bei der Fischer-Wackerschen Base²⁾ — schwächer, aber deutlicher Geruch nach Phosgen auftritt.

Wenn man Zinkstaub (30 g) allmählich unter Kühlung mit fließendem Wasser in die Lösung des Anilids (2 g) in Eisessig (40 g) einträgt und unter öfterem Schütteln einige Stunden stehen läßt, erhält man ein mit Brenztraubensäure in verdünnter essigsaurer Lösung trennbares Gemisch von *Anilin* (Chlorkalkreaktion, Schmelzpunkt des Acetanilids 114°) und *Phenylhydrazin* (als Phenylhydrazon-brenztraubensäure isoliert und identifiziert).

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß sich auch kleine Mengen von Phenylazohydroxyanilid bilden, wenn man Phenylhydroxylamin (5 g) und Phenylhydrazinchlorhydrat (6,6 g) in 92 ccm doppeltnormaler Salzsäure und

¹⁾ Vgl. Diss. von Hindermann, Zürich (Basel) 1897, S. 119.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2610 (1888).

46 g Wasser löst, mit Kohlensäure sättigt und in dicht verschlossener Flasche sich selbst überläßt. Nach kurzer Zeit krystallisiert aus der sich allmählich orangerot färbenden Lösung reines Phenylazohydroxyanilid (0,47 g, nach 13 Tagen abgesaugt). Die Reaktion wurde im übrigen nicht verfolgt, nur festgestellt, daß dabei mehr als 2 g p-Aminophenol entstehen. Ob das Phenylhydrazin das Phenylhydroxylamin zunächst zu Nitrosobenzol oxydiert, das in bekannter Weise mit Phenylhydrazin reagiert oder ob das Phenylhydroxylamin das Phenylhydrazin zu Phenyldiazoniumsalz oxydiert und dies sich mit Phenylhydroxylamin kondensiert, ist unentschieden.

Phenylazohydroxyanilid und Schwefeldioxyd.

(Bearbeitet mit E. Hindermann 1896.)¹⁾

Im Phenylhydroxylamin läßt sich die Hydroxylgruppe mit Schwefeldioxyd nachweisen, welches unter Bildung von Phenylsulfaminsäure $\text{Ph.NH.}(\text{SO}_3\text{H})$ additiv aufgenommen wird.²⁾ Der Nachweis des Hydroxyls im Phenylazohydroxyanilid auf analogem Weg gelang nicht. Die Molekel wird gespalten, indem Phenyldiazoniumsulfat und Anilin entsteht:

Obwohl anzunehmen ist, daß als Zwischenprodukt die Sulfaminsäure $\text{Ph.N}(\text{SO}_3\text{H})-\text{N}_2.\text{Ph}$ auftritt, gelang deren Nachweis ebensowenig wie derjenige von Phenylsulfaminsäure oder von Sulfanilsäure.

In die absolut ätherische Lösung von 5 g Anilid wurde getrocknetes Schwefeldioxyd bei Zimmertemperatur eingeleitet. Nach einigen Minuten Trübung, nach längerer Zeit Abscheidung dunkel rotbrauner, teilweise fester Stoffe. Man filtriert die rote, ätherische Lösung und wäscht mit Äther nach. Filterinhalt A; Filtrat B.

Beim Digerieren mit wenig absolutem Alkohol nimmt

¹⁾ Diss. Zürich (Basel) 1897, S. 30 und 81—87.

²⁾ Bamberger und Hindermann, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 654 (1897).

dieser halbfeste, schmierige Produkte auf, während feste zurückbleiben. Das alkoholische Extrakt scheidet auf Zusatz von Äther schmutzig rote, in Wasser lösliche Flocken ab, in denen sich *Schwefelsäure* und *Anilin*, kein Phenylhydrazin nachweisen läßt.

Die nicht in den Alkoholauszug übergegangenen festen Stoffe sind durch Auflösen in wenig Alkohol und Fällung mit Äther leicht in krystallisierte Form¹⁾ zu bringen und geben sich durch den Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als *Phenyldiazoniumsulfat* zu erkennen.

Bestimmung des „Diazostickstoffs“:

Ber. für $C_6H_5.N_3.SO_4.H$	Gef.
N 13,9	14,7

Schmelzpunkt des daraus dargestellten β -Naphthol-azofarbstoffs 132° — ebenso der eines Sammlungspräparats und der der Mischung beider.

Die ätherische Lösung B hinterläßt neben gelbbraunen Krystallen harzige, nach Phenol und Carbylamin riechende, schwarze Stoffe. Bei der Behandlung mit Wasser nimmt dieses Phenyldiazonium- und Anilinsulfat auf. Das Zurückbleibende wird aus Alkohol umkrystallisiert und erweist sich als unverändertes Phenylazohydroxyanilid (2,5 g rein isoliert).

In gleichartiger Weise verläuft²⁾ die *Reaktion zwischen*
p-Tolylazohydroxyanilid³⁾ $Ph.N(OH).N:N-$ CH_3

(Schmelzp. 130°) und *Schwefeldioxyd*; auch hier reduktive Spaltung in *Anilin* und *p*-Tolyldiazoniumsulfat. Letzteres wurde durch Bestimmung des „Diazostickstoffs“ (Ber.: 12,96; Gef.: 13), ferner durch direkten Vergleich mit einem nach Knövenagel⁴⁾ dargestellten Präparat und

¹⁾ Falls die Abscheidung in öligor Form erfolgt, dekantiere man vom Öl ab, nehme es mit einer Spur Wasser und Alkohol auf und fälle nochmals mit Äther.

²⁾ Einzelheiten in der Diss. von Hindermann, S. 84—87.

³⁾ Blaskopf, Diss. 1895, S. 49.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2050 (1895).

durch Überführung in p-Tolylazo- β -naphthol (Schmelzp. 133° , ebenso Sammlungsfarbstoff und Mischung) identifiziert.

Nebenbei entstehen winzige Mengen von *Nitrosobenzol* (farblose, mit grüner Farbe lösliche Krystalle von stechendem Geruch, Schmelzpunkt nicht bestimmt), *p*-Kresol und Carbylamin (letztere beiden nur am Geruch erkannt), sowie eine in Salzsäure mit karminroter, beim Alkalisieren in Gelb umschlagender Farbe lösliche Substanz (Indikatoreigenschaften).

p-Nitrophenylazohydroxyanilid,
 $(O_2N).C_6H_4-N:N-N(OH)-Ph.^1)$

Eine aus 3,2 g p-Nitranilin, 8 ccm rauchender Salzsäure und 1,7 g (in der nötigen Menge Wasser gelöstem) Natriumnitrit bereitete Diazoniumlösung wird auf 300 ccm verdünnt und langsam und unter Umrühren in die gekühlte Lösung von 2,5 g Phenylhydroxylamin in 200 ccm (mit verdünnter Salzsäure versetztem) Wasser eingetragen. Der gelbe, sofort ausfallende Niederschlag wird nach halbstündigem Stehen abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und aus siedendem Benzol oder Aceton umkrystallisiert.

Feine, bronzeglänzende, hellgelbe Nadelchen (aus Benzol), die sich bei 175° unter Aufschäumen zersetzen: taucht man in ein Bad von 174° , so liegt der Zersetzungspunkt, wenn man das übliche Heiztempo einhält, bei 185° .²⁾ Leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in heißem Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkel braungrün.

0,1329 g gaben 26,9 ccm Stickgas bei 16° und 713 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_3$		Gef.
N	21,7	22,06

¹⁾ Blaschke, Diss. Zürich (Wien) 1895, S. 48.

²⁾ Über die Abhängigkeit des Zersetzungspunktes vom Heiztempo bei dieser Körperklasse vgl. diese Annalen 316, 272 (1901).

Alkalien lösen das Anilid mit tiefroter Farbe. Das in überschüssiger Lauge schwer lösliche Natriumsalz krystallisiert in dunkelvioletten Nadeln, ebenso das Kaliumsalz. Zu seiner Darstellung übergießt man 1 g Anilid mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser; noch bevor alles gelöst ist, krystallisiert das Salz aus der tiefroten Flüssigkeit in feinen, dunkelvioletten Nadeln, die sich durch Zusatz von 2 g in wenig Wasser gelöstem Kaliumhydroxyd noch vermehren. Die abgesaugten und mit wäßrigem Alkohol gewaschenen Krystalle sind in trockenem Zustand blauviolett, nehmen aber durch die Kohlensäure der Luft bald die gelbe Farbe der freien Säure an. Wasser bewirkt sofortige Hydrolyse. Alkohol löst mit dunkelroter Farbe.

Versuche zur Darstellung eines Methyläthers hatten auch hier keinen sicher angebbaren Erfolg. In eine auf kochendem Wasserbad befindliche Lösung von 10 g Anilid in 50 ccm Holzgeist und 8 g Jodmethyl ließ man¹⁾ im Verlauf von 3 Stunden die Lösung von 2,5 g Kali in 75 ccm Methylalkohol eintropfen und setzte das Erhitzen nach Zusatz weiterer 2 g Jodmethyl noch ebensolange fort. Bei der Aufarbeitung der blutroten, zum Schluß braunroten und nach Nitrobenzol riechenden Lösung wurde *p*-Nitrojodbenzol (mit Dampf abgeblasen; farblose Nadelchen vom Schmelzp. 181—182°; ebenso Kontrollpräparat und Mischung) und andere Verbindungen unaufgeklärter Natur²⁾ erhalten, unter denen sich *möglicherweise* der gesuchte Äther befindet.(?) Auch die Verwendung des reinen Kaliumsalzes des Nitrophenylazohydroxyanilids führte nicht zum Ziel. Nachdem 1 g, in 30 ccm Benzol

¹⁾ Vgl. F. Tschirner, Diss. Zürich 1900.

²⁾ Bei einem mit 4,8 g ausgeführten Versuch wurden wenig feine, hellgelbe, in dicken Kügelchen angeordnete Nadelchen (aus erkaltendem Ligroin oder Holzgeist) vom Schmelzp. 124,5—125,5° erhalten, die mit Eisessig und α -Naphthylamin erst auf Zusatz von Zinkstaub rot kuppelten. Ob der gesuchte Ester vorlag, war wegen Substanzmangel nicht feststellbar.

suspendiert, und 0,7 g Jodmethyl 14 Stunden unter Lichtabschluß auf kochendem Wasserbad erhitzt worden waren, wurde es in unverändertem Zustand zurückerhalten.

Zersetzung isomerer Arylazohydroxyanilide

R.N₂.N(OH).R' und **R'.N₂.N(OH).R** durch Mineralsäuren.

„Wie zu erwarten, erwiesen sich diese Verbindungen als isomer, nicht als identisch. Die Unterschiede zeigen sich . . . insbesondere in der Art des Zerfalls, welchen Mineralsäuren bewirken.“¹⁾

Dieser kurzen Bemerkung fügen wir nachträglich die aus den Jahren 1894—1897 stammenden Belege hinzu.

p-Tolylazohydroxyanilid, CH₃.C₆H₄—N₂—N(OH).Ph, aus *p*-Tolyldiazoniumchlorid und alkoholischer Phenylhydroxylaminlösung erhältlich²⁾, krystallisiert aus erkaltendem Benzol oder Alkohol in schwefelgelben, verfilzten, sich am direkten Sonnenlicht bald bräunenden Nadelchen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 130—131° unter Gasentwicklung. Analyse:

0,1606 g	gaben	0,4048 CO ₂	und	0,0855 g H ₂ O.
0,1254 g	„	21,3 ccm	Stickgas bei 21°	und 723 mm Druck.
		Ber. für	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O	Gef.
C		68,72		68,73
H		5,72		5,91
N		18,50		18,33

Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, schwerer in Äther und sehr schwer in Gasolin. In Ätzlauge bedeutend schwerer löslich als Phenylazohydroxyanilid.³⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 104 (1896). Eine entsprechende Isomerie hat Ley [ebenda 36, 18 (1903)] bei seinen Oxyamindinen festgestellt.

²⁾ Blaskopf, Diss. S. 49. Vgl. auch die allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Homologen des Phenylazohydroxyanilids, Bamberger und Rising, diese Annalen 316, 268 (1901).

³⁾ Die Löslichkeit ist gut erkennbar (wie auch bei andern, in Laugen schwer löslichen Vertretern dieser Körperklasse), wenn man die konzentrierte alkoholische oder acetonsche Lösung halbiert und einen Teil in Wasser, den andern in Natron- oder Kalilauge gießt.

Eine eisessigsäure Lösung von α -Naphthylamin färbt in der Kälte bald, beim Erhitzen sofort rotviolett. Die alkoholische Lösung wird durch ganz wenig Eisenchlorid dunkelblau, durch mehr Eisensalz grün gefärbt und gibt mit alkoholischem Kupferacetat sofort bräunlich fleischfarbige (gemsfarbige) Flocken des Kupfersalzes.

Zerlegung durch Schwefelsäure: Man trägt 3 g in ein Gemisch von 25 ccm konz. Schwefelsäure und 150 g Wasser ein, kocht unter Rückflußkühlung, bis die Krystalle verschwunden sind und die Stickstoffentwicklung beendet ist und bläst mit Dampf ab. Das mit diesem übergehende, stark nach Kresol riechende Rohöl (0,88 g) wird mit Bromwasser bromiert und in Form von Tetrabromkresol (gelblichweiße, bei 106–110° schmelzende Nadelchen aus erkaltendem Ligroin) als *p*-Kresol identifiziert. Im Destillationsrückstand findet sich außer ziemlich viel Harz und sehr geringen Mengen unaufgeklärter Stoffe *p*-Aminophenol, das in reinem Zustand (Schmelzp. 185°) isoliert wurde.¹⁾ Das Tolylazohydroxyanilid wird also durch Schwefelsäure in Stickstoff, *p*-Kresol und Phenylhydroxylamin (bzw. dessen Umwandlungsprodukt, *p*-Aminophenol) zerlegt.

Phenylazohydroxy-p-toluid, $\text{Ph.N}_2.\text{N}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$,²⁾

(Schmelzp. 123,5–124°) färbt sich ebenfalls im direkten Sonnenlicht braun. Verhält sich gegen Eisenchlorid und alkoholisches Kupferacetat ganz ähnlich dem isomeren Anilid. Die Flocken des Kupfersalzes sind etwas dunkler. Die Färbung mit α -Naphthylamin und Eisessig ist violettrot.³⁾

¹⁾ Einzelheiten der Aufarbeitung vgl. Blaskopf, Diss. Zürich (Wien) 1895, S. 52.

²⁾ Bamberger und Tschirner, B. d. d. chem. Ges. 32, 1677 (1899). Bamberger und Rising, diese Annalen 316, 274 (1901). Blaskopf, Diss. S. 50.

³⁾ Über die Geschwindigkeit dieser „Kupplung“ bei Arylazonaniliden vgl. die Bemerkungen Ber. d. d. chem. Ges. 28, 839, Fußnote (1895).

Zerlegung durch Schwefelsäure: 4 g werden in der oben beim Isomeren angegebenen Weise mit 25 ccm konz. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser behandelt. Auch hier erhebliche Harzbildung. Im Kühler kondensieren sich wenige, mit smaragdgrüner Farbe schmelzende Tröpfchen — ohne Zweifel *p*-Nitrosotoluol. Man destilliert mit Dampf, alkalisiert das Destillat, zieht es mit Äther aus (Extrakt *a*), säuert an und äthert wieder aus (Extrakt *b*).

a hinterläßt sehr geringe Mengen eines braunen, nach *p*-Nitrosotoluol riechenden Öls, das nach kurzem Stehen fast völlig erstarrt und — nachdem es auf Ton gestrichen und aus Gasolin, worin es sich leicht löst, umkrystallisiert ist — weiße, glänzende Nadeln vom (nicht bis zur Konstanz gebrachten) Schmelzp. 87° und süßlichem, diphenylartigem Geruch bildet.

b enthält 1,2 g braunes Öl von starkem Phenolgeruch, das beim Bromieren *Tribromphenol* liefert (Schmelzp. 95° nach der Krystallisation aus Ligroin).

Das mit Dampf Unflüchtige gibt an Äther reichliche Mengen eines braunen, nach kurzer Zeit völlig erstarrenden Öls ab. Durch einmalige Krystallisation aus kochendem Benzol verwandelt es sich in graubraune Nadelchen (1,4 g), die nach wiederholtem Umlösen aus siedendem Toluol und Ligroin weiß werden, bei 124—125° konstant schmelzen, sich durch sämtliche Reaktionen als reines, *p*-Toluhydrochinon kennzeichnen und überdies durch Bichromat und Schwefelsäure zu Toluchinon (Schmelzp. 66—67°) oxydiert wurden.

Der vom Toluhydrochinon befreite Destillationsrückstand wurde alkalisiert und sowohl in diesem Zustand (Extrakt *B*), als nach der Sättigung mit Kohlensäure (Extrakt *C*) mit Äther ausgezogen.

B hinterläßt Spuren eines gelbbraunen Farbstoffs, *C* minimale Mengen rotbraunes Harz, aber *kein* *p*-Aminophenol.

Phenylazohydroxy-*p*-toluid wird also durch Schwefel-

säure in Stickstoff, Phenol und *p*-Tolylhydroxylamin (bzw. dessen Umwandlungsprodukt¹⁾, Toluhydrochinon) zerlegt.

Weitere Isomere $R.N_2.N(OH).R'$ und $R'.N_2.N(OH).R$.

Phenylazohydroxy-p-bromanilid, $Ph.N_2.N(OH).C_6H_4.Br^2$), aus Phenyldiazoniumchlorid und *p*-Bromphenylhydroxylamin.³⁾ Goldgelbe, zu Büscheln gruppierte Nadeln. Schmelzp. 128,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Ligroin. α -Naphthylamin (in Eisessig) kuppelt rotviolett. Ganz wenig Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blau.⁴⁾

0,1209 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei 18,5° u. 734 mm Druck.

0,1366 g „ 0,2475 CO₂ und 0,0454 g H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₀ N ₃ OBr	Gef.
C	49,31	49,41
H	3,42	3,68
N	14,38	14,46

Zerlegung durch Schwefelsäure: 2 g werden eine halbe Stunde der Einwirkung von 40 ccm kochender, verdünnter Schwefelsäure (1:4) ausgesetzt. Im Kühler sammeln sich anfangs neben Phenol grüne, zu schwach gelben Krystallen erstarrende Öltröpfchen — *p*-Bromnitrosobenzol. Die erkaltete Lösung wird filtriert, der Filterinhalt zur Entfernung des Phenols mit Natronlauge ausgezogen und das in dieser Unlösliche aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe, flache Nadeln vom konstanten Schmelzp. 168,5—169,5° — identisch mit *p*-Dibromazoxybenzol.⁵⁾ Das schwefelsaure Filtrat F wird

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 246 (1895). Diese Annalen 290, 182 (1912).

²⁾ Diss. von A. Stiegelmann, Zürich (Straßburg) 1896, S. 89.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1221 (1895); 29, 864 (1896). Diss. von A. Stiegelmann, Zürich 1896, Renauld 1896, Paula Köpke 1898, Szolayski 1899, W. Ham 1904.

⁴⁾ Näheres in der Diss. von Stiegelmann, S. 89.

⁵⁾ In der Diss. von Stiegelmann ist nicht angegeben, ob die Schmelzpunkte korrigiert sind. Soviel ich mich erinnere, wurden sie 1893—1896 im unterzeichneten Institut nicht korrigiert.

wiederholt mit Äther extrahiert und dieser mit Ätzlauge durchgeschüttelt. Aus der angesäuerten Lauge läßt sich mit Wasserdampf reines, bei 42° schmelzendes *Phenol* abblasen, während im Äther sehr wenig eines festen Stoffs hinterbleibt, der — den Reaktionen nach — asym. *Dibromanilin* ist bzw. enthält. Das schwefelsaure Filtrat F gibt nach dem Alkalisieren mit Ätzlauge an strömenden Dampf reines *p-Bromanilin* (Schmelzp. 63°) ab. Im Destillationsrückstand findet sich das anscheinend

unbekannte *Brom-o-aminophenol* $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)$ (amphoterer Charakter; violette Färbung), zu dessen sicherer Strukturbestimmung die erhaltene Menge allerdings nicht ausreichte.

Phenylazohydroxy-p-bromanilid wird also — abgesehen von den erwähnten Nebenprodukten — durch Schwefelsäure zerlegt in Stickstoff und Phenol einerseits und p-Dibromazoxybenzol und p-Bromanilin andererseits; letztere zwei sind offenbar Umwandlungsprodukte zunächst entstandenen p-Bromphenylhydroxylamins, das ¹⁾ durch heiße verdünnte Schwefelsäure in Dibromazoxybenzol und Bromanilin (unter gleichzeitiger Bildung geringer Mengen von $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)$ ²⁾ und asym. Dibromanilin) übergeführt wird.

p-Bromphenylazohydroxyanilid $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2-\text{N}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ³⁾, aus p-Bromphenyldiazoniumsalz und Phenylhydroxylamin. Seideglänzende, verfilzte, strohgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt $154,5^{\circ}$. In Ligroin und Äthylalkohol schwer, leichter in Methylalkohol und Benzol löslich. Färbungen

¹⁾ Stiegelmann, Diss. S. 76—80.

²⁾ Schmelzp. $143,5-144^{\circ}$. Das isomere $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)$ schmilzt bei 128° . Schütt, Journ. prakt. Chem. **32**, 61 (1885).

³⁾ Bearbeitet von Stiegelmann, Diss. S. 91—96.

mit α -Naphthylamin und Eisenchlorid wie beim vorigen. Analyse:

0,1531 g	gaben	0,2778 CO ₂	und	0,0509 H ₂ O.
0,1313 g	„	17,3 ccm	Stickgas bei 18°	und 732 mm Druck.
	Ber. für	C ₁₂ H ₁₀ N ₃ BrO		Gef.
C		49,31		49,52
H		3,42		3,69
N		14,38		14,61

Zerlegung durch Salzsäure: 30 ccm verdünnte Salzsäure (1:3) und 1,6 g. Anilid werden gekocht, bis eine Probe mit Eisenchlorid keinen Geruch nach Nitrosobenzol mehr entwickelt, nach dem Erkalten von schwarzem Harz abfiltriert (das etwas *p*-Bromphenol und unangegriffenes Anilid einschließt) und methodisch auf neutrale, saure, alkalische und amphotere Stoffe verarbeitet; erstere scheinen nur aus Spuren von *Azoxybenzol* zu bestehen. Rein isoliert: *p*-Bromphenol (Schmelzp. 62,5°); *p*-Chloranilin (Schmelzp. 69,5—70°); vermutlich auch *o*-Chloranilin, wohl wegen zu kleinen Maßstabs nicht isoliert, und wenig *p*-Aminophenol (als Chlorhydrat abgeschieden und durch Farb- und Geruchsreaktionen gekennzeichnet). Das Anilid spaltet sich demnach unter der Einwirkung von Salzsäure in Stickstoff, *p*-Bromphenol und Phenylhydroxylamin, welch letzteres durch die Salzsäure zur Hauptsache in Chloranilin umgewandelt wird.

p-Tolylazohydroxy-*p*-bromanilid,

aus *p*-Tolyldiazoniumchlorid und *p*-Bromphenylhydroxylamin, krystallisiert aus erkaltendem Alkohol oder Benzol in grünstichig gelben, verfilzten Nadeln; zersetzt sich, langsam erhitzt, bei 122—123°, rasch (im auf 100° vorgewärmten Bad) erhitzt, bei 134°.

0,1697 g	gaben	21,5 ccm	Stickgas bei 21°	u. 727 mm Druck.
	Ber. für	C ₁₃ H ₁₂ N ₃ OBr		Gef.
N		13,7		13,7

¹⁾ Bearbeitet von Paula Köpke, Diss. Zürich 1898.

Die Zerlegung durch verdünnte Salzsäure und die Trennung der Reaktionsprodukte wurde durchgeführt wie beim vorigen Versuch (3,2 g Anilid, 60 ccm Salzsäure 1:2). Erhalten: *p*-Kresol (bromfrei, Bläuung durch Eisenchlorid, Bromfällung, Schmelzp. 28—32° statt 36°), *p*'-*p*-Dibromazoxybenzol (168,5—169,5°), *p*-Brom-*o*-chloranilin

Das Anilid wird also gespalten in Stickstoff und *p*-Kresol einerseits, Dibromazoxybenzol, Bromanilin und Chlorbromanilin andererseits. Letztere drei entstehen aus *p*-Bromphenylhydroxylamin, das durch Salzsäure in ein Gemisch dieser Stoffe umgewandelt wird.¹⁾

p-Bromphenylazohydroxy-*p*-toluid,

aus *p*-Bromdiazoniumchlorid und *p*-Tolylhydroxylamin. Grünlich gelbe, feine, verfilzte Nadeln aus erkaltendem Alkohol oder Ligroin. Zersetzungspunkt 151°. Stickstoffbestimmung:

0,1610 g gaben 21 ccm Stickgas bei 17° und 707 mm Druck.

Ber: für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{O}$

Gef.

N

13,7

13,9

Bei der Zerlegung durch kochende, verdünnte Schwefelsäure (150 g [1 Tl. Säure, 2 Tle. Wasser] und 5,8 g Anilid) entstand neben Stickstoff und *p*-Bromphenol (nicht rein isoliert; Schmelzp. 40—45°, statt 62,5°) *Toluhydrochinon* (Schmelzp. 124°; alle typischen Reaktionen) und *p*-Toluidin (rein isoliert als Benzoylderivat vom Schmelzp. 155—156°); letztere beiden entstehen bekanntlich³⁾ aus *p*-Tolylhydroxylamin und verdünnter, heißer Schwefelsäure. Vermutlich entstand auch *p*-Azoxytoluol, das übersehen sein mag.

¹⁾ Stiegelmann, Diss. S. 82—84.

²⁾ Bearbeitet von Frl. Köpke, Diss. S. 27.

³⁾ Diese Annalen 290, 182 (1912).

Nitrosoaryle und Phenylhydrazin.

(Bearbeitet mit *H. Büsdorf*.)

Über die Bildung von Phenylazohydroxyanilid aus Nitrosobenzol und Phenylhydrazin¹⁾

wurde bisher nur in einer vorläufigen Mitteilung vom Jahre 1896 mit wenigen Worten berichtet.²⁾ Wir tragen jetzt — nach bald 25 Jahren — die Einzelheiten nach:

In die Lösung von 2 g Nitrosobenzol (2 Mol.) in 200 ccm Alkohol wird unter Kühlung mit Eis eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1 g Phenylhydrazin (1 Mol.) in 50 ccm Alkohol eingetragen. Die Farbe schlägt sofort von Grün in Hellgelb um, indem zugleich geringe, aber deutliche Gasentwicklung stattfindet. Man läßt 20 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und verdünnt mit Wasser bis zur eben bleibenden Trübung. Das Azohydroxyanilid scheidet sich langsam, oft erst nach längerem Stehen auf Eis in Form schwach gelblicher, aus feinen Nadeln bestehender Flocken ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ist es rein und zeigt alle Eigenschaften, die früher für das aus Phenylhydroxylamin und Diazoniumchlorid dargestellte Präparat³⁾ angegeben sind.

0,1011 g gaben 0,2510 CO₂ und 0,0511 H₂O.

..... g (fehlt) 12,1 ccm Stickgas bei 22° und 723 mm Druck.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O	Gef.
C	67,6	67,7
H	5,16	5,61
N	19,71	19,83

Das alkoholisch wäßrige Filtrat wird vom Alkohol befreit, mit Äther extrahiert, diesem die basischen Bestandteile mit stark verdünnter Salzsäure entzogen, letztere mit Natriumbicarbonat alkalisiert und sofort ausgeäthert. Der Äther hinterläßt weiße, nach dem

¹⁾ *H. Büsdorf*, Diss. Zürich (Cöln) (1896).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 103 (1896); vgl. auch **26**, 483 (1893); **32**, 3554 (1899); **33**, 3510 (1900).

³⁾ a. a. O. S. 104.

Umkristallisieren konstant bei 81° schmelzende Nadeln von *Phenylhydroxylamin*.

Das von Basen befreite Ätherextrakt enthält ein nach Carbylamin riechendes, rotbraunes Öl, das im Kältegemisch zu schmutzig rotbraunen Krystallen erstarrt und außer Phenylazohydroxyanilid wahrscheinlich *Azobenzol* enthält; durch Ausziehen mit kaltem Gasolin und abgestufte Dampfdestillation des Extraktückstands hätte es vermutlich in reinem Zustand isoliert werden können.

Nitrosobenzol und *Tolyldiazin*. Man läßt in die auf -5° abgekühlte Lösung von 6,5 g Nitrosobenzol in 450 ccm Sprit die Lösung von 3,75 g p-Tolyldiazin in 50 ccm Alkohol eintropfen und dann eine Stunde stehen. Farbumschlag etwas langsamer als beim vorigen Versuch. Verarbeitung wie oben. Die abgesaugten Krystallflocken sind nach mehrmaligem Umkristallisieren rein. Schmelzp. 130° . Identisch mit dem aus Phenylhydroxylamin und p-Tolyldiazoniumchlorid (vgl. S. 160) dargestellten Präparat von $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{—N}_2\text{—N(OH)}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

0,0910 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 19° und 722 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	Gef.
N	18,5	18,42

Aus dem Filtrat läßt sich auch hier durch Extraktion mit Salzsäure *Phenylhydroxylamin* ausziehen.

Wie zu erwarten, ist das auf analoge Weise aus p-Nitrosotoluol und Phenylhydrazin entstehende Anilid isomer mit dem eben beschriebenen. Ansatz: 5 g Nitrosotoluol in 350 ccm Sprit und 2,5 g Phenylhydrazin in 15 ccm Alkohol. Temperatur 0° . Der Farbumschlag von Grün in Hellgelb erfolgt hier noch langsamer. Die durch Anspritzen mit Wasser abgeschiedenen Flocken sind nach einmaliger Krystallisation rein (Schmelzp. $123\text{—}124^{\circ}$) und identisch mit dem aus p-Tolyldiazoniumchlorid und Phenylhydroxylamin dargestellten Anilid $\text{Ph—N}_2\text{—N(OH)}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$.

0,0491 g gaben 8,5 cem Stickgas bei 21° und 728 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O$	Gef.
N	18,5	18,1

Aus dem Filtrat läßt sich mit Salzsäure unschwer reines *p*-Tolylhydroxylamin isolieren.

p-Bromnitrosobenzol und Phenylhydrazin.¹⁾

Man gibt 0,75 g in etwas absolutem Alkohol gelöstes Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur langsam und unter Umrühren zur Lösung von 2,6 g *p*-Bromnitrosobenzol im gleichen Mittel. Rascher Farbumschlag von Grün in Hellgelb; mäßige Gasentwicklung. Man spritzt mit wenig Wasser an und erhält nach dem Absaugen ein Gemisch (1,8 g) spitzer, langer und stumpfer, flacher Nadeln, die durch fortgesetzte Krystallisation aus kochendem Ligroin, dann aus Alkohol getrennt werden. Die spitzen Nadeln erwiesen sich als *Phenylazohydroxy-p-bromanilid*²⁾

(Schmelzp. 128,5°), die flachen als *p-p'*-Dibromazoxybenzol (168,5—169,5°). In dem mit Wasser gefällten, von der Hauptmenge des Alkohols befreiten Filtrat läßt sich durch Ausäthern³⁾ usw. neben Dibromazoxybenzol und *p*-Bromanilin (Geruch, Diazotierbarkeit) — beide sind Zersetzungsprodukte des *p*-Bromphenylhydroxylamins⁴⁾ — dieses selbst nachweisen; in einem besondern Versuch wurde es in reinem Zustand (Schmelzp. 91°) isoliert.

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

¹⁾ Bearbeitet von Paula Köpke, Diss. Zürich 1898.

²⁾ Vgl. oben S. 163.

³⁾ Vgl. Köpke, Diss. S. 31.

⁴⁾ Vgl. Stiegelmann, Diss. S. 47 und 84.