

## 245. Eug. Bamberger: Die Constitution der Isodiazohydrate.

[XXI. Mittheilung über Diazokörper.]

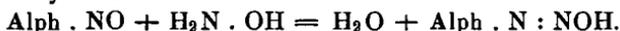
(Eingegangen am 13. Mai.)

Obwohl ich seit einiger Zeit<sup>1)</sup> für normale, beziehungsweise Isodiazohydrate die Formeln



als die nach meiner Ansicht unbedingt zweckmässigsten benutze, musste ich zugeben, dass keine einzige Thatsache das anfänglich bevorzugte Symbol der Isodiazohydrate  $\text{Alph. NH} \cdot \text{NO}$  direct ausschliesst. Aus diesem Grund war die Natur dieser Körper bisher nicht als sicher festgestellt zu betrachten.

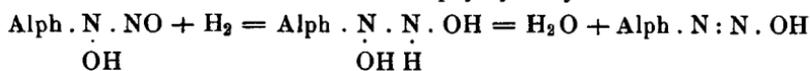
In letzter Zeit habe ich jedoch eine neue Bildungsweise der Isodiazohydrate beobachtet von so eindeutiger Art, dass ausser der obigen Hydratformel nun in der That keine andre mehr in Frage kommen kann. Sie entstehen durch Wechselwirkung zwischen Nitrosokörpern und Hydroxylamin:



Dadurch sind sie einwurfsfrei als Oxime der Nitrosoverbindungen<sup>2)</sup> charakterisirt. Wichtig erscheint mir, dass normale Diazohydrate bei dieser Reaction auch nicht spurenweis entstehen — eine Thatsache, die auf Grund meiner Ansichten über die Natur der Diazo- und Isodiazoverbindungen vorauszusehen war.

Bisherige (noch weiter fortzusetzende) Versuche, dieselbe Reaction auch zur Feststellung der Natur der Diazoester zu verwerthen, scheiterten leider daran, dass Nitrobenzol auf  $\alpha$ -Methylhydroxylamin  $\text{NH}_2 \cdot \text{OCH}_3$  nicht merkbar einwirkte.

Eine weitere, ebenfalls kürzlich beobachtete Bildungsweise der Isodiazohydrate (über welche später eingehender berichtet werden soll) ist theoretisch von geringerer Bedeutung; dieselben entstehen auch bei der Reduction nitrosirter Alphyhydroxylamine:



wobei in Folge zu weit gehender Reduction gleichzeitig aromatische Hydrazine erzeugt werden.

*Ueberführung von Nitrosobenzol in Isodiazobenzol,*



Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf Nitrosobenzol und einige andere daraufhin untersuchte Nitrosokörper nicht momentan ein;

<sup>1)</sup> vergl. diese Berichte 28, 444 und 826.

<sup>2)</sup> Die Oximierung anderer Nitrosokörper soll später versucht werden.

Zusatz eines Alkalis aber, welches das Hydroxylamin in Freiheit setzt, führt die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction augenblicklich herbei.

Da Isodiazobenzol ein als solches kaum isolirbarer Körper ist, so wurde der Reaktionsmischung, um seiner habhaft zu werden, von vornherein eins der Naphtole hinzugefügt, zu dem Zweck, das zersetzliche Diazohydrat sofort in die beständige Form eines Azofarbstoffs überzuführen. Man verfuhr z. B. folgendermaassen:

0.5 g Nitrosobenzol wurden mit 0.7 g  $\alpha$ -Naphtol in 30—35 g Alkohol gelöst, auf etwa  $+ 3^{\circ}$  abgekühlt und mit einer gekühlten Lösung von Hydroxylamin vermischt, welche aus 0.4 g Chlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, und 0.25 g trockenem Natriumcarbonat, ebenfalls in 10 g Wasser gelöst, hergestellt worden war. Die grüne Farbe der Nitrosobenzollösung schlägt im Verlauf weniger Augenblicke durch Braun in Roth um und auf Zusatz von Eiswasser scheidet sich der Azofarbstoff in voluminösen, mit schwarzen Klümpchen durchsetzten, rothbraunen Flocken ab. Nachdem der stechende Nitrosobenzolgeruch nahezu verschwunden war (nach etwa 15 Minuten), wurde der Farbstoff abgesaugt und zwei Mal aus Benzol umkrystallisirt; er erschien dann in dunkel violettbraunen, cantharidenglänzenden Blättchen vom constanten Schmelzpt.  $205-206^{\circ}$  — in jeder Beziehung identisch mit einem vergleichshalber aus Diazobenzolchlorid und  $\alpha$ -Naphtol dargestellten Präparat von Phenylazo- $\alpha$ -naphtol,  $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.OH$ . Die Ausbeute an Rohproduct betrug ca. 70 pCt. der Theorie.

Die Oximierung des Nitrosobenzols vollzieht sich mit solcher Präcision, dass sie recht wohl für Vorlesungszwecke verwendet werden kann: man versetzt eine alkoholische Nitrosobenzollösung mit  $\alpha$ -Naphtol und wässrigem Hydroxylaminchlorhydrat und fügt alsdann tropfenweis verdünnte Sodalösung zu; der Farbenumschlag tritt sofort und die Ausscheidung reichlicher Mengen des rothen Azofarbstoffs auf Zusatz von Wasser ein. Das Experiment beansprucht nicht länger als eine Minute.

Das Resultat dieses Versuchs ist indess nicht eindeutig, denn das Oximierungsproduct des Nitrosobenzols könnte ja auch normales Diazobenzol sein, welches mit Naphtol ohne Zweifel denselben Azofarbstoff liefert wie sein Isomeres. Die Synthese wurde daher unter den folgenden Bedingungen wiederholt, welche eine sichere Gewähr leisten, dass Isodiazobenzol das primäre Einwirkungsproduct ist und welche zugleich zeigen, dass die Entstehung normalen Diazobenzols bei dieser Reaction überhaupt nicht beobachtet werden kann:

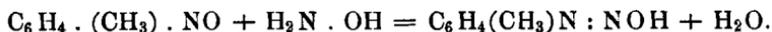
2.4 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, wurden mit einer Lösung von 6 g Kali in 20 g Wasser unter Zusatz von 30 g Eis vermischt und tropfenweis mit einer eiskalten Lösung von 3 g Nitrosobenzol in 75 g Alkohol versetzt; die Temperatur wurde auf

+ 2—3° gehalten. In der Flüssigkeit trat hell rothbraune Trübung und schwache Schaumbildung ein. Nachdem der Nitrosobenzolgeruch der bei 0° sich selbst überlassenen Lösung innerhalb einer Viertelstunde fast ganz verschwunden war, wurde die Flüssigkeit häufig (5 mal) ausgeäthert, durch einen Luftstrom von aufgenommenem Aether befreit und mit 1 g in etwas Lauge gelöstem  $\beta$ -Naphthol versetzt. Es trat nicht die geringste Farbstoffbildung ein — ein Beweis für das Nichtvorhandensein normalen Diazosalzes<sup>1)</sup>. Darauf wurde die Lösung unter Zusatz von Eisstückchen mit Essigsäure angesäuert, eine viertel Stunde stehen gelassen und dann wieder alkalisirt. Auf diese Weise war die Isomerisation des Iso- in das normale Diazobenzol vollzogen, wie man an den rothen Farbstofflocken erkennen konnte, welche in der alkalischen Flüssigkeit suspendirt waren. Nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol bildeten sie hellrothe, intensiv glänzende Nadeln vom constanten Schmp. 132—133°, völlig identisch mit dem auf üblichen Wege zur Controle hergestellten Phenylazo- $\beta$ -naphthol.

Ein gleiches Resultat ergaben andere Versuche, bei welchen die Temperatur — 9 bis — 14° nicht überstieg; nur ist die Farbstoffausbeute in diesem Fall geringer, da das Nitrosobenzol sich theilweis ausscheidet und dadurch der Reaction entzogen wird.

Obwohl die innegehaltenen Versuchsbedingungen die Annahme ausschliessen, dass das Isodiazobenzol durch die umlagernde Wirkung des Alkalis aus primär entstandenem Normaldiazobenzol erzeugt worden sei, habe ich dennoch eine Lösung von reinem Diazobenzolnitrat unter gleichen Temperatur-, Zeit- und -Concentrationsverhältnissen der Wirkung des Alkalis ausgesetzt und mich überzeugt, dass dieselbe dabei nicht in irgendwie erkennbarer Weise isomerisirt wurde<sup>2)</sup>.

#### *Ueberführung von p-Nitrosotoluol in p-Isodiazotoluol,*



1 g p-Nitrosotoluol und 1.3 g  $\beta$ -Naphthol wurden in 25 g Alkohol gelöst, mit 0.7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 g Wasser vermischt, auf + 5° abgekühlt und tropfenweis mit einer eiskalten Lösung von

<sup>1)</sup> Der Flüssigkeit wurden auch sofort nach dem Zusatz des Nitrosobenzols Proben entnommen und mittels  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol und R-Salz geprüft; es war niemals normales, stets aber Isodiazobenzol nachweisbar.

<sup>2)</sup> Der Sicherheit halber wurde ferner alkoholisches Nitrosobenzol zu einer mit  $\beta$ -Naphthol versetzten alkalischen Hydroxylaminlösung hinzugegeben; es entstand kein Phenylazo- $\beta$ -naphthol. Dasselbe schied sich aber ab, nachdem die (zuvor wiederholt ausgeätherte) Flüssigkeit angesäuert und dann wieder alkalisirt worden war. (Nitrosobenzol giebt mit alkalischem  $\alpha$ -Naphthol an sich eine Rothfärbung.)

0.45 g Natriumcarbonat in 15 g Wasser versetzt. Die Reactionserscheinungen entsprechen den oben beschriebenen; der Farbstoff scheidet sich in diesem Fall in glänzenden, zarten Nadelchen ab, welche nach einmaliger Krystallisation sämtliche Eigenschaften des vergleichshalber dargestellten *p*-Tolylazo- $\beta$ -naphthols  $C_6H_4(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(OH)$  zeigen: purpurrothe, prachtvoll grün schimmernde Nadeln vom Schmelzpt.  $135^{\circ}$  <sup>1)</sup>).

Für die

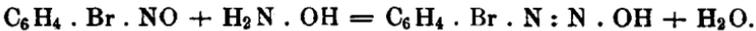
Darstellung des *p*-Tolylhydroxylamins,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH)$ , wurde folgende Vorschrift benützt:

78 g *p*-Nitrotoluol, gelöst in 210 ccm kochendem Alkohol, werden mit 7.5 g trockenem Chlorcalcium und 120 g Wasser vermischt, zum Sieden erhitzt und ohne äussere Wärmezufuhr mit 100 g Zinkstaub (in Portionen von 3—4 g) innerhalb einer halben Stunde versetzt; zur Beendigung der sich von selbst unter lebhafter Gasentwicklung fort-pflanzenden Reaction wird — nachdem aller Zinkstaub eingetragen ist — noch 10 Minuten gekocht. Die weitere Aufarbeitung ist die gleiche wie beim Phenylhydroxylamin. Ausbente: 35 g. Die Analyse und Eigenschaften des Tolyhydroxylamins sind schon früher <sup>3)</sup> angegeben. Um dasselbe in

*p*-Nitrosotoluol <sup>2)</sup>  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO$

überzuführen, wird es (nach den beim Nitrosobenzol benutzten Methoden) in der Kälte mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder (weniger gut) mit Eisenchlorid behandelt. Die Reinigung erfolgt wie beim Nitrosobenzol durch Dampfdestillation.

*Ueberführung von p-Bromnitrosobenzol in Iso-p-bromdiazobenzol,*



Als Ausgangspunkt wird *p*-Bromnitrobenzol benutzt, welches mit Zinkstaub unter geeigneten Bedingungen zu

*p*-Bromphenylhydroxylamin,  $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH)$ , reducirt werden kann <sup>3)</sup>. Letzteres bildet silberweisse, perlmutterglänzende, naphthalinähnliche Blätter vom Schmelzpunkt  $91-92^{\circ}$ , leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und heissem Wasser, sehr viel schwerer in kaltem, fast unlöslich in Petroläther. Es zeigt das starke Reductionsvermögen der aromatischen Hydroxylaminderivate.

<sup>1)</sup> Bei langsamem Erhitzen:  $133^{\circ}$ .    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 245.

<sup>3)</sup> Näheres wird später mitgetheilt werden. Bei der Reduction entsteht zugleich in beträchtlicher Menge ein in orangegelben, atlasglänzenden, in Alkohol schwerlöslichen Blättern krystallisirender Körper vom Schmp.  $201^{\circ}$  bis  $202^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_6H_4Br \cdot NHOH$ .

Procente: N 7.45.

Gef. » » 7.74.

Salpetrige Säure erzeugt das aus erkaltendem Petroläther in seideglänzenden Nadelchen vom Schmp.  $87^{\circ}$  krystallisirende Bromphenylhydroxylamin  

$$\text{Br} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot OH$$

$$NO$$

Versetzt man die wässrig-alkoholische Bromphenylhydroxylamin-Lösung unter Eiskühlung mit Eisenchlorid, so lange noch eine Fällung entsteht, so erhält man

*p*-Bromnitrosobenzol<sup>1)</sup>  $Br \cdot C_6H_4 \cdot NO$ ,

welches durch Dampfdestillation leicht zu reinigen ist. Es krystallisirt in glänzenden, meist zu Büscheln gruppirten, farblosen Nadeln vom Schmp.<sup>2)</sup>  $92-92.5^{\circ}$ , welche in gelöstem und geschmolzenem Zustand grasgrün sind und den stechenden Geruch und die Dampflichkeit der früher beschriebenen Nitrosokörper besitzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4Br \cdot NO$ .

Procente: N 7.53.

Gef. » » 8.14.

Es löst sich mässig in Aether, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwer in Petroläther, leicht in siedendem Ligroin (Sdp.  $100-110^{\circ}$ ) und heissem Alkohol, scheidet sich aber beim Erkalten letzterer Solventien nur schwierig wieder aus. Geringe Mengen von Wasser bringen es aus alkoholischer Lösung sofort zur Abscheidung.

0.5 g dieses Körpers wurden zusammen mit 0.4 g  $\beta$ -Naphtol in 40 g Alkohol gelöst, mit 0.2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 g Wasser vermischt und langsam mit einer Lösung von 0.15 g Natriumcarbonat in 5 g Wasser versetzt. Der unter den oben beschriebenen Reactionsercheinungen ausfallende Farbstoff bildete nach zweimaliger Krystallisation aus heissem Amylalkohol prachtvoll scharlachrothe, glänzende, verfilzte Nadeln vom constanten Schmelzp.  $172-173^{\circ}$ , deren Eigenschaften völlig übereinstimmten mit denjenigen eines aus *p*-Bromdiazobenzol und  $\beta$ -Naphtol hergestellten Vergleichspräparats von *p*-Bromphenylazo- $\beta$ -naphtol. Zincke und Bindewald<sup>3)</sup> haben den Schmelzpunkt dieses Körpers etwas zu niedrig ( $167-168^{\circ}$ ) angegeben.

Hrn. Karl Blaskopf danke ich herzlich für seine eifrige und erfolgreiche Unterstützung.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Siehe Note 3 auf S. 1221.

<sup>2)</sup> Sie sintern bereits bei  $91-92^{\circ}$ .

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 3032.