

Beim vorläufigen Abschluss dieser Arbeit sagt der Verfasser, auch im Namen seines verstorbenen Freundes, des Hrn. Geh. Rathes Tiemann, den HHrn. Dr. M. Kerschbaum und Dr. H. Tigges herzlichen Dank für ihre allezeit bereitwillige Unterstützung.

Berlin, den 24. Mai 1900.

### 306. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol.

(Eingegangen am 25. Juni).

Eine Reihe theilweise schon publicirter Beobachtungen lässt deutlich erkennen, dass die Molekel der aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe (Nitrosoaryle) eine labile, energiereiche Atomcombination darstellt, welche sich unter der Einwirkung der verschiedenartigsten Reagentien in Gebilde stabileren Charakters umformt. Das Nachfolgende enthält weitere Belege für diese Behauptung.

Wässrige Natronlauge wirkt in der Wärme sehr rasch, in der Kälte erheblich langsamer auf Nitrosobenzol ein. Als Zersetzungsproducte werden folgende Substanzen erhalten:

- |                             |                |                        |                  |
|-----------------------------|----------------|------------------------|------------------|
| 1. Azoxybenzol,             | 7. Säure       | $C_{12}H_{10}N_2O$ ,   | Schmp. 82.5—83°, |
| 2. Nitrobenzol,             | 8. »           | $C_{12}H_{10}N_2O_2$ , | » 75.5—76°,      |
| 3. Anilin,                  | 9. »           | $C_{12}H_{10}N_2O_2$ , | » 156.5°.        |
| 4. <i>p</i> -Nitrosophenol, | 10. «          | $C_{12}H_{10}N_2O_2$ , | » 108—108.5°,    |
| 5. Orthoamidophenol,        | 11. Blausäure. |                        |                  |
| 6. Paraamidophenol,         | 12. Ammoniak,  |                        |                  |

ausserdem eine Reihe anderer Stoffe (z. B. ein neutraler Körper vom Schmp. 242°, eine mit Dampf flüchtige, diazotirbare, in weissen Nadeln krystallisirende Base etc.), deren Menge eine nähere Untersuchung nicht zuließ.

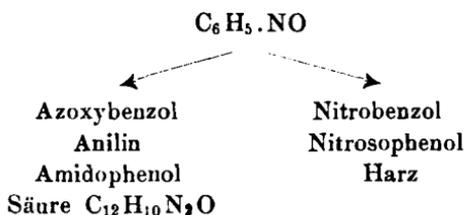
Azoxybenzol ist unter allen Umständen das Hauptproduct der Reaction; neben ihm finden sich die zahlreichen anderen Substanzen obiger Tabelle vor, deren Bildung, was Art und Menge betrifft, von der Versuchstemperatur abhängt. Vollzieht sich die Reaction bei 100° und daher rasch, so entstehen sehr erhebliche Mengen Nitrobenzol und von sauren Körpern fast nur die unter 7—10 angeführten; findet die Wechselwirkung zwischen Nitrosobenzol und Natron dagegen bei Zimmertemperatur und daher langsam statt, so tritt die Menge des Nitrobenzols vollständig zurück und an seiner Stelle findet sich das isomere *p*-Nitrosophenol; die genannten vier Säuren entstehen in diesem Fall in so winzigem Betrage, dass sie nicht einmal mit Sicher-

heit identificirt werden konnten. Anilin und die Amidophenole treten stets ganz accessorisch auf, sodass sie überhaupt nur bei Versuchen grösseren Maassstabes nachgewiesen werden können.

Harzbildung ist unter keinen Umständen zu vermeiden; es ist auffallend, wie ausserordentlich viel reichlicher dieselbe ist, wenn der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur (langsam), als wenn er bei 100° (rasch) ausgeführt wird.

In Bezug auf das Wesen der Reaction habe ich mir folgende Ansichten gebildet:

Dieselbe besteht zur Hauptsache in gegenseitig sich ergänzenden Reductions- und Oxydations-Processen, deren Resultate einerseits im Azoxybenzol (Anilin, Amidophenol, Säure  $C_{12}H_{10}N_2O$ ), andererseits im Nitrobenzol, *p*-Nitrosophenol und den schon erwähnten harzigen Materien vorliegen.

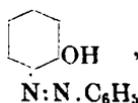


Dass die stets nur spurenweise auffindbaren Amidophenole als Isomerisationsproducte primär erzeugten Phenylhydroxylamins zu betrachten sind, ist nicht unwahrscheinlich, da die Reaction  $C_6H_5.NH.OH$

→  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$ , in ganz geringem Maasse auch in neutraler oder alkalischer Lösung stattfinden kann.

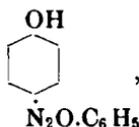
Das Auftreten der unter 4—10 namhaft gemachten Stoffe zeigt intramolekulare Sauerstoffverschiebungen an, welche die Bildung von Phenolen zur Folge haben. Leider tritt diese Art der Zersetzung des Nitrosobenzols gegenüber der Bildung von Azoxy- und Nitrobenzol so sehr in den Hintergrund, dass das Nitrosobenzol pfundweise geopfert werden musste, um einen Einblick in die Natur jener sauren Reactionsproducte zu erhalten. Von denselben sind die unter 7—10 angeführten bisher unbekannt; ihre Natur wurde auf analytischem, zum Theil auch auf synthetischem Wege enträthelt:

Der erste, bei 82.5—83° schmelzende Körper besitzt, wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, die Formel  $C_{12}H_{10}N_2O$ . Er ist nichts anderes als das bislang noch nicht dargestellte Orthoxyazobenzol,

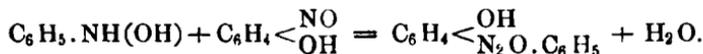


denn er ist reductiv zerlegbar in Anilin und Orthoamidophenol und lässt sich synthetisch aus Nitrosobenzol und Orthoanisidin herstellen<sup>1)</sup>. Einmal mit diesem Azofarbstoff bekannt, überzeugte ich mich, dass derselbe auch bei einigen anderen, längst bekannten Processen (z. B. bei der Kupplung von Diazobenzol und Phenol und bei der Umlagerung des Azoxybenzols) entsteht<sup>1)</sup>.

Die bei 156.5° schmelzende Verbindung (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) enthüllte sich bei der Reduction als das ebenfalls noch nicht dargestellte Paraoxyazyoxybenzol,



denn sie zerfiel dabei in Anilin und Paraamidophenol. Synthetisch lässt sie sich, wie ich mit Hrn. Bernays fand, durch Combination von Phenylhydroxylamin mit *p*-Nitrosophenol herstellen:

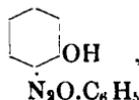


Vielleicht entsteht sie aus diesen Componenten auch bei der Einwirkung von Natronlauge auf Nitrosobenzol.

Sie ist isomer mit einem Körper, welcher vor langen Jahren von Kekulé und Hidegh<sup>2)</sup> durch Behandlung von Paraoxyazobenzol mit Phosphorpentachlorid erhalten und vermuthungsweise als Paraoxyazyoxybenzol angesprochen worden ist; die hier mitgetheilte Entdeckung des wahren Paraoxyazyoxybenzols macht es wahrscheinlich, dass jene Annahme nicht zutreffend ist; an der Zulässigkeit derselben haben übrigens schon Wallach und Kiepenheuer<sup>3)</sup> gezweifelt, da das Kekulé'sche »Paraoxyazyoxybenzol« in Alkalien unlöslich ist.

Ein eigentümliches Resultat ergab die Untersuchung der zwei weiteren, bei der Einwirkung von Natron auf Nitrosobenzol entstehenden Säuren, welche in obiger Tabelle unter 8 und 10 namhaft gemacht sind; beiden kommt die nämliche, auch dem Paraoxyazyoxybenzol eigene Molekularformel C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu, und beide erleiden durch Reductionsmittel die gleichartige Spaltung in Anilin und Orthoamidophenol.

Da dies Verhalten seinen ungezwungensten Ausdruck in der Formel eines Orthoxyazyoxybenzols,

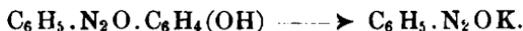


<sup>1)</sup> Was demnächst genauer mitgetheilt werden wird.

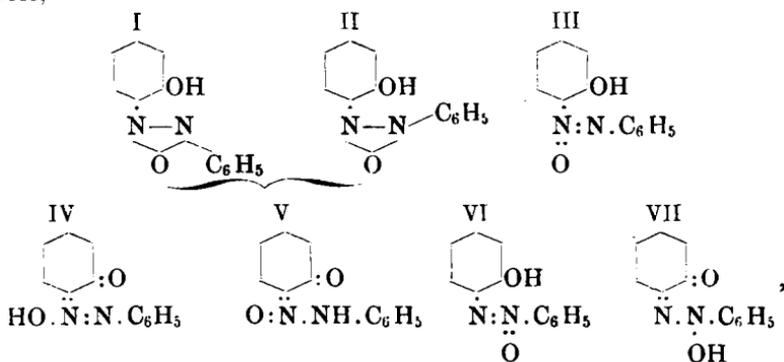
<sup>2)</sup> Diese Berichte 3, 235.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 14, 2617.

findet, so bezeichne ich vorläufig die beiden Körper dementsprechend und zwar den bei 75.5—76° schmelzenden als Orthooxyazoxybenzol, den bei 108—108.5° schmelzenden als Iso-Orthooxyazoxybenzol. Das hier gewählte Symbol passt sich auch dem Verlauf der Oxydation an, denn beide Isomere werden durch Kaliumpermanganat in Isodiazobenzolkalium verwandelt:



In welchen Formelbeziehungen die Säuren zu einander stehen, ist zunächst nicht entscheidbar; eine von ihnen — die niedriger schmelzende Verbindung, welche sich rascher als die andere in Laugen auflöst und welche sich durch Sauerstoffziehung in Orthooxyazobenzol vom Schmp. 82.5—83° überführen lässt — ist ohne Zweifel orthohydroxyliertes Azoxybenzol; ob dies auch für die zweite<sup>1)</sup> gilt, ist fraglich. Es giebt nicht weniger als sieben<sup>2)</sup>, die Zerlegbarkeit in Anilin und Orthoamidophenol zum Ausdruck bringende Symbole,



zwischen welchen eine Auswahl zu treffen, zur Zeit nicht möglich ist.

Nitrosobenzol wandelt sich also unter der Einwirkung von Aetzlaugen (unter Anderem) in ein Gemisch verschiedener, theils vom Azoxybenzol, theils vom Azobenzol derivirender Phenole. Man kann sich von dieser Sauerstofftranslocation etwa folgende Vorstellung machen:

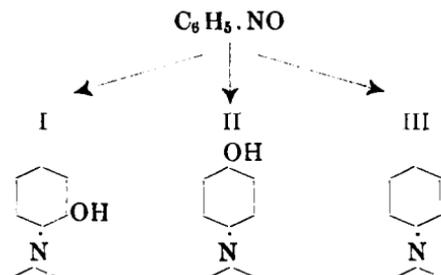
Die Stickstoff-Sauerstoff-Bindung ist in erster Linie der Sitz der im Nitrosobenzol aufgespeicherten chemischen Energie; sie bedingt den Zustand starker Spannung<sup>3)</sup>, welcher in der ausserordentlichen Ver-

<sup>1)</sup> Ob sich auch diese zu Orthooxyazobenzol reduciren lässt, ist bisher nicht festgestellt.

<sup>2)</sup> welchen noch verschiedene Configurationssymbole angelehnt werden können.

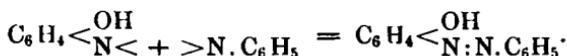
<sup>3)</sup> der sich auch darin zeigt, dass Nitrosobenzol durch Sauerstoff unter einem Druck von 25 Atmosphären unter Explosion verbrannt wird. Diese Thatsache wurde von Hrn. Prof. Constam festgestellt, welcher auf meine Bitte die Verbrennungswärme des Nitrosobenzols zu ermitteln versuchte.

änderlichkeit des Nitrosobenzols so deutlich zum Ausdruck kommt. Jener Spannungszustand wird zur Hauptsache durch die anfangs erwähnten, correlativ verlaufenden Oxydations- und Reductionsvorgänge (Bildung von Azoxy-Nitrobenzol . . .), zum Theil aber durch vollständige Abtrennung des Sauerstoffatoms vom Stickstoffatom ausgelöst; das erstere wandert entweder zum ortho- und para-ständigen Kohlenstoffatom, oder es scheidet gänzlich aus dem Molekül aus, um für Oxydationszwecke verschiedener Art Verwendung zu finden. Es treten also vorübergehend Molekülreste auf:

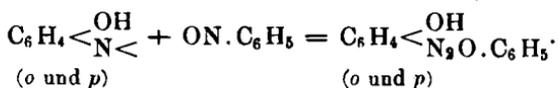


deren wechselseitige Einwirkung das Auftreten der verschiedenen Phenole zur Folge hat:

I und III vereinigen sich zum Orthooxyazobenzol (Schmp. 82.5—83°).



I und in geringerem Maasse auch II combiniren sich mit noch unverändertem Nitrosobenzol zu Ortho- und Para-Oxyazoxybenzol:



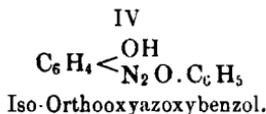
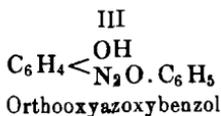
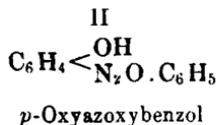
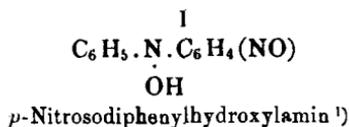
Die Vermuthung, dass sich die Molekülreste I, II und III auch polymerisiren unter Erzeugung von Dioxyazobenzolen und Azobenzol hat sich durch den Versuch nicht bestätigen lassen; vielleicht sind sie übersehen worden. In irgend erheblicher Menge treten sie sicherlich nicht auf. Azobenzol scheint übrigens thatsächlich zu entstehen, aber in so winziger Menge, dass man auf sein Vorhandensein nur aus der Farbe des rohen, noch ungereinigten Azoxybenzols schliessen konnte.

Ob das Nitrosophenol durch Oxydation des Molekülrests II



oder durch Umlagerung von Nitrobenzol entsteht, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

Der Beschreibung der Versuche sei noch der Hinweis vorausgeschickt, dass sich Nitrosophenol zu nicht weniger als vier verschiedenen Verbindungen polymerisieren lässt, welchen sämmtlich die Molecularformel  $(C_6H_5NO)_2$  eigen ist.



Die Polymerisation erfolgt im Sinne von I unter der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, im Sinne von II, III und IV unter der Einwirkung von Aetzkalkalien. —

#### Experimenteller Theil.

Einwirkung von wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol bei 100°.

##### Erster Versuch.

1330 g Nitrosobenzol wurden mit 114 g Aetznatron und 2850 g Wasser in mit Kork und Ligatur verschlossenen, mit Tüchern umwickelten Champagnerflaschen vier Stunden lang in kochendem Wasserbad erhitzt: die ganze Menge war auf 19 Flaschen vertheilt, sodass der Inhalt jeder einzelnen aus 70 g Nitrosobenzol, 150 g Wasser und 6 g Natriumhydroxyd bestand.

Die erkalteten Gefässe öffneten sich unter schwachem Druck, das Nitrosobenzol war vollkommen zerstört. Die tiefdunkelrothe, intensiv nach Nitrobenzol riechende Flüssigkeit enthielt viel Oel, aber fast kein Harz. Sie wurde dreimal ausgeäthert. Aether = A.

Die wässrige Lösung schied beim Uebersäuern einen schwarzen, grösstentheils aus amorpher, in Aether unlöslicher Materie bestehenden Niederschlag C ab, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen zuerst mit kochendem Petroläther (Sdp. 40–70°), dann mit kochendem Lignoïn (Sdp. 80–110°) extrahirt wurde. Diese, Phenole enthaltenden Extracte C<sub>1</sub> kamen zu den später erwähnten Säuren.

Der Rückstand von C ist verworfen worden. Das Filtrat von C, die Hauptmenge der sauren Körper enthaltend, gab die Letzteren bei zwölfmaligem Ausschütteln vollständig an Aether ab; die 6 letzten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1513.

Auszüge nahmen vorwiegend kleine Mengen *p*-Amidophenol<sup>1)</sup> auf, in Folge dessen sie gleichmässig bordeauxroth gefärbt waren. Aetherextract = E.

Die von E abgehobene, wässrige, mit gepulverter Soda alkalisirte Schicht gab nach 10-maligem Ausäthern einen Extract G.

*Nitrobenzol, Azoxybenzol, Anilin und ein hochschmelzender Körper unbekannter Natur.*

Der Aether A — die in der Ueberschrift bezeichneten Substanzen, ferner Säuren und Basen enthaltend — wurde einmal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt (Natronextract = H) und vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand, ein dunkles, rothes Oel im Gewicht von etwa 1200 g, extrahirte man bei Gegenwart von ganz wenig Aether 10 Mal mit doppelnormaler Natronlauge. Der Extract wurde mit H vereinigt, angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand dieses Aetherauszugs (Z) kam gemeinsam mit den im Uebrigen erhaltenen Partien saurer Natur zur Verarbeitung.

Der auf diese Weise von Phenolen befreite Aether A enthielt noch Basen, welche ihm durch wiederholtes Durchschütteln mit  $\frac{2}{1}$ -normaler Salzsäure entzogen wurden. Ihr Gewicht betrug 12 g. Durch Dampfdestillation liessen sich daraus 9 g reines Anilin abscheiden; das Unflüchtige bestand überwiegend aus Harz. Das Anilin wurde am Siedepunkt und allen charakteristischen Reactionen erkannt.

Jetzt befanden sich in A nur noch neutrale Körper, und zwar — wie sich herausstellte — ein Gemisch von Nitrobenzol und Azoxybenzol, dem ganz geringe Mengen einer hochschmelzenden Substanz unbekannter Natur beigemischt waren. Die ätherische Lösung setzte bei mehrwöchentlichem Stehen etwas braunschwarzes, durch Filtration leicht zu beseitigendes Harz ab. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterblieb ein tiefdunkelrothes, intensiv nach Nitrobenzol riechendes Oel, dass zum grossen Theil nach längerem Verweilen an einem kühlen Ort erstarrte. Der feste, erst an der Pumpe abgesaugte und dann auf Thon vollends vom Oel befreite Antheil im Gewicht von 298 g hinterliess beim Uebergiessen mit warmem Petroläther 0.64 g eines dunkelbraunen Krystallpulvers, welches — nachdem es zunächst mit warmem Alkohol ausgezogen und so vorgereinigt war — erst aus kochendem Aceton, dann noch aus kochendem Xylol umkrystallisirt wurde. Man erhielt den Körper auf diese Weise in Form silberweisser, perlmutterglänzender Blättchen vom constanten Schmp. 242 — 243°, welche sich in Benzol und Xylol in der Hitze ziemlich schwer,

<sup>1)</sup> Offenbar, weil kein hinreichend grosser Ueberschuss von Mineralsäure vorhanden war.

in der Kälte sehr schwer, äusserst schwer auch in kaltem Aceton, etwas leichter in siedendem lösen.

Das petrolätherische Filtrat dieses Körpers hinterliess 297 g reines Azoxybenzol vom Schmp. 35.5°.

Der nicht erstarrte Antheil des Aethers A (s. oben) wurde einer systematisch durchgeführten, fractionirten Dampfdestillation unterworfen und auf diese Weise — wenigstens annähernd — in seine beiden Bestandtheile, Nitrobenzol und Azoxybenzol, zerlegt; von Ersterem erhielt man im Ganzen 348 g, von Letzterem 807 g.

#### Amidophenole

waren im Aether G enthalten, dessen Rückstand 5 g betrug. Das Rohproduct wurde in Aether gelöst und mit Petroläther gefällt. Filtrat = G<sub>1</sub>. Das Präcipitat liess sich durch Krystallisation aus kochendem Wasser unter Thierkohlezusatz unschwer von harzigen und färbenden Verunreinigungen befreien. Beim Erkalten krystallisirten atlasglänzende, schneeweisse, flache Nadeln vom constanten Schmp. 173—173.5°, sowohl in Säuren wie in Aetzlaugen spielend löslich, in jeder Beziehung (auch durch das Verhalten gegen Ferrichlorid und salpetrige Säure) als reines Orthoamidophenol charakterisirt. Die Identität wurde überdies durch directen Vergleich mit einem Sammlungspräparat so sicher festgestellt, dass eine Analyse unterbleiben konnte. Rein isolirt 0.09 g.

G<sub>1</sub> wurde auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der Rückstand lieferte, aus kochendem, Thierkohle haltigem Wasser umkrystallisirt, eine weitere Partie reinen *o*-Amidophenols (Schmp. 173—173.5°), während in der Mutterlauge desselben die isomere Paraverbindung verblieb, welche — obwohl zu wenig, um in Substanz isolirbar zu sein — an allen ihren typischen Reactionen (Bildung von Chinon, Naphtolblau etc.) unzweifelhaft erkannt wurde.

#### Verarbeitung der Säuren.

Im Ganzen waren deren 4 entstanden; die Auffindung geeigneter Trennungsmethoden hat recht viel Mühe verursacht. Die bei dieser Gelegenheit entdeckten Körper erwiesen sich im Laufe der Untersuchung als:

- I. Orthooxyazobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sup>(1)</sup>, Schmp. 82.5—83°.
- II. Orthooxyazoxybenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sup>(1)</sup>, Schmp. 75.5—76°.
- III. Iso-Orthooxyazoxybenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sup>(1)</sup>, Schmp. 108—108.5°.
- VI. Paraoxyazoxybenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sup>(1)</sup>, Schmp. 156—156.5°.

Sie fanden sich, mit ziemlich viel Harz durchsetzt, in dem vorher als Z, Ca und E bezeichneten Extracten. Die Rückstände aller drei wurden vereinigt und zunächst zur Beseitigung des noch beigemischten Azoxybenzols in doppelt normaler, warmer Natronlauge gelöst. Das Filtrat des nach dem Erkalten krystallinisch erstarrten Azoxybenzols setzte die Säuren auf Zusatz von Chlorwasserstoff in stark verharztem Zustand ab.

Dieselben wurden zunächst — zur Entfernung der Hauptmenge des Harzes — etwa 15—20 Mal hinter einander mit kochendem Petroläther ausgezogen. Rückstand = R. Anfänglich gehen weitaus überwiegend die Säuren I, II, III nebst wenig Harz in Lösung und erst zum Schluss in geringer Menge die Säure IV, welche — da sie äusserst schwer in Petroläther löslich ist — zur Hauptsache in R verbleibt.

Sämmtliche Extracte werden getrennt gesammelt; die ersten scheiden beim Abkühlen ein Oel aus, die folgenden unmittelbar Krystalle. Auch das Oel kann durch Auflösen in siedendem Petroläther und nachheriges Abkühlen unschwer in krystallinische Form gebracht werden.

Die Ausscheidungen der ersten  $\frac{4}{5}$  sämmtlicher Fractionen schmelzen fast gleich, bei 60—70°, und werden vereinigt; ebenso die Krystalle des letzten Fünftels, welche sich bei etwa 145° verflüssigen. Sämmtliche Mutterlaugen werden zusammen eingedunstet und liefern beim Abkühlen noch einen reichlichen Krystallanschuss vom Schmp. 60—70°. Das Filtrat desselben enthält neben viel Harz noch ölige Säuren, welche, längere Zeit bei Winterkälte aufbewahrt, grösstentheils erstarren und durch Aufstreichen auf Thon von Harz und Oel befreit werden. Auf diese Weise erhält man eine weitere, rein gelb gefärbte Partie der Säuren vom ungefähren Schmp. 58°. Die Thonstücke werden aufbewahrt.

Alle niedrig (bei 60—70° resp. 58°) schmelzenden Antheile werden in wenig Alkohol gelöst, mit heiss gesättigtem, alkoholischem Kupferacetat versetzt und mehrere Stunden sich selbst überlassen; Säure I hat sich alsdann in Form ihres dunkel tabaksbraunen Kupfersalzes fast vollständig abgeschieden, während II und III im Filtrat bleiben. Das abgesaugte und mit Alkohol gewaschene Salz wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die Säure I verwandelt, welche beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und nach dem Auswaschen und Trocknen chemisch rein ist. Schmp. 82.5—83°.

Die Mutterlauge des Kupfersalzes wird mit Salzsäure angesäuert und erst durch Destillation, dann durch Abdunsten vom Lösungsmittel befreit; der Rückstand enthält Säure II nebst geringen Mengen von Säure III. Die Erstere erhält man rein, indem man das Gemisch

wiederholt aus wenig siedendem Lignoïn umkrystallisirt; sie zeigt schliesslich den constanten Schmp. 75.5—76.5°.

Der Verdunstungsrückstand der Lignoïnmutterlaugen — ein Gemenge der Säure III und II — wird so lange aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bis die beim Erkalten anschliessenden Nadeln den constanten Schmelzpunkt von III (108—108.5°) zeigen; die Reindarstellung dieses Körpers bietet jetzt keine nennenswerthen Schwierigkeiten mehr, da er in kaltem Alkohol ausserordentlich viel schwerer löslich ist als alle seine Begleiter.

Der Inhalt der schliesslich verbleibenden alkoholischen Mutterlauge (Gemisch von Phenol II und III) wird zusammen mit sämtlichen, bei der Verarbeitung der sauren Antheile gesammelten Harzrückständen und Thonstückchen (s. oben) der Dampfdestillation unterworfen, wodurch I, II und III von der mit Dampf nur spurenweis flüchtigen Säure IV getrennt werden. Die ersteren drei werden dem Condensat mittels Aether entzogen, durch starke Abkühlung zum Erstarren gebracht, auf Thon abgesaugt und wiederum dem zuvor angegebenen Scheidungsprocess unterworfen.

Die Reindarstellung der hochschmelzenden Säure IV ist verhältnissmässig mühelos; sie befindet sich zur Hauptsache in dem Petrolätherrückstand R; ein anderer Theil liegt — bereits in ziemlich reiner Form — in der oben erwähnten Fraction vom Schmp. 145° vor, der Rest in den Rückständen der Dampfdestillation.

R — schwarz, sehr harzig und neben IV noch unbedeutende Quantitäten der übrigen Säuren enthaltend — wird erschöpfend mit Lignoïn ausgekocht<sup>1)</sup>; die ersten Extracte scheiden beim Abkühlen stark verharzte, die folgenden fast reine (zwischen 144 und 150° schmelzende) Säure ab; die unreinen Partien müssen durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Lignoïn entharzt werden.

Der Verdunstungsrückstand sämtlicher Mutterlaugen wird auf Thon abgesaugt und mit siedendem Petroläther behandelt, wobei die in R eingeschlossen gewesenen Säuren I, II, III in Lösung gehen, während IV zurückbleibt. Die Trennung der ersteren erfolgt nach obiger Vorschrift.

Säure IV — *p*-Oxyazoxybenzol — wird zum Schluss aus kochendem Benzol unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmelzpunkt 156—156.5° zeigt.

<sup>1)</sup> Leider wurde das dabei hinterbleibende schwarze Harz und ebenso der anfangs erwähnte »Rückstand von C« weggeworfen; es wäre möglich, dass dieselben geringe Mengen von *p*-Nitrosophenol enthalten haben, eine Substanz, welche sich unter den Producten der bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Einwirkung verdünnter wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol auffinden liess.

Die Ausbeute an Phenolen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung, welche den Ertrag an sämtlichen, aus 1330 g Nitrosobenzol erhaltenen Reactionsproducten enthält; das Gesamtgewicht derselben — 1276 g — vertheilt sich folgendermassen:

I. Neutrale Körper = 1155 g.

- a) Azoxybenzol = 807 g<sup>1)</sup>.
- b) Nitrobenzol = 348 g<sup>1)</sup>.
- c) Unbekannte Krystalle vom Schmp. 242–243° = ca. 0.2 g.

II. Amidophenole = 2.6 g.

- a) Orthoamidophenol (ganz rein 0.17 g, ziemlich rein 2.43 g).
- b) Paraamidophenol (zu wenig, um isolirt zu werden).

III. Basen = 9 g.

Anilin = 9 g.

IV. Säuren<sup>2)</sup>. Roh = 59.25 g.

- a) Orthooxyazobenzol. Etwa 0.01 g rein. Schmp. 82.5–83°.
- b) Orthooxyazoxybenzol = 28.5 g. Davon:
  - α) absolut rein 7.5 g. Schmp. 75.5–76.5°.
  - β) fast rein 17.5 g. Schmp. 73–74°.
  - γ) weniger rein 3.5 g. Schmp. 60°.
- c) Iso-Orthooxyazoxybenzol = 1.95 g rein. Schmp. 108–108.5°.
- d) Paraoxyazoxybenzol = 3.8 g.
  - α) absolut rein 3 g. Schmp. 156–156.5°.
  - β) fast rein 0.8 g. Schmp. 152°.

Die Ausbeute an Orthooxyazobenzol war eine so winzige, dass die Reindarstellung desselben gewiss nicht möglich gewesen wäre, wenn ich nicht mit seinen Eigenschaften bereits durch einen anderen Versuch vertraut gewesen wäre, bei welchem es in sehr viel grösserem Procentsatz entstanden war. Das Mengenverhältniss, in welchem die vier sauren Körper zu einander stehen, scheint von uncontrolirbaren Neben Umständen abhängig zu sein.

Einwirkung von wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol bei 100°.

Zweiter Versuch.

105 g Nitrosobenzol wurden mit einer Lösung von 9 g Aetznatron in 225 g Wasser im geschlossenen Rohr 40 Stunden lang auf fast

<sup>1)</sup> Die Summe beider betrug 1155 g; da eine quantitative Zerlegung nicht gelingt, ist die Angabe des Mengenverhältnisses beider eine nur ungefähre.

<sup>2)</sup> Ein Theil ging durch einen Unfall verloren; in Wirklichkeit mag die Gesamtausbeute an Rohsäuren etwa 70 g betragen haben.

100° erhitzt. Die Verarbeitung entsprach obigen Angaben. Der qualitative Reaktionsverlauf deckt sich zur Hauptsache mit demjenigen des Versuchs 1, nur konnte in diesem Fall kein Orthoamidophenol abgeschieden werden; unter den Basen fand sich eine mit Dampf äusserst schwer oder garnicht flüchtige in Spuren vor, welche ein schwer lösliches Sulfat und typische *p*-Amidodiphenylaminreactionen gab. Das Orthooxyazobenzol bestand diesmal in annähernd derselben Menge wie das Orthooxyazoxybenzol. Ausbeute aus 105 g Nitrobenzol:

79.8 g eines Gemisches von Azoxy- und Nitro-Benzol. Daraus:

53.3 g reines Azoxybenzol. Schmp. 36°.

21 g reines Nitrobenzol.

Etwa 0.15 g *p*-Amidophenol.

0.9 g reines Anilin.

Spuren von *p*-Amidodiphenylamin und wahrscheinlich auch *o*-Amidodiphenylamin.

1.1 g Orthooxyazobenzol rein (Schmp. 82.5—83°).

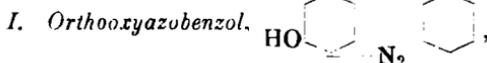
1.2 g Orthooxyazoxybenzol rein (Schmp. 75.5—76°).

0.22 g Iso-Orthooxyazoxybenzol rein (Schmp. 108—108.5°).

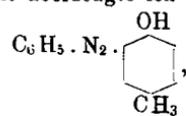
0.1 g Paraoxyazoxybenzol rein (Schmp. 156—156.5°).

Harz.

Von allen diesen Körpern sind nur die vier Säuren bisher unbekannt. Ich gebe daher nachfolgend eine Beschreibung derselben.



krystallisirt aus Aether (oder Alkohol, Ligroin . .) bei langsamer Ausscheidung in zolllangen, orangerothern, metallisch blau schimmernden, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 82.5—83°, welche in sämtlichen organischen Solventien — Petroläther nicht ausgenommen — leicht, sehr spärlich dagegen in Wasser, besonders kaltem, löslich sind; aus viel siedendem Wasser umkrystallisirbar. Mit Dampf ziemlich rasch flüchtig<sup>1)</sup> und demselben einen deutlichen Azobenzolgeruch ertheilend. In hinreichender Menge verwendet, lässt sich der Farbstoff gut aus kochendem Alkohol oder auch aus Petroläther umkrystallisiren; aus beiden kommt er beim Abkühlen reichlich heraus. Verdünnte Aetzlaugen nehmen ihn leicht mit orangerother Farbe auf.

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit überzeugte ich mich, dass auch das lange bekannte Phenylazo-*p*-kresol, , ziemlich leicht mit Dampf

flüchtig ist.

0.1411 g Sbst.: 0.3768 g CO<sub>2</sub>, 0.0622 g H<sub>2</sub>O. — 0.0993 g Sbst.: 13 ccm N (16°, 717 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 72.73, H 5.05, N 14.14.

Gef. » 72.83, » 4.90, » 14.36.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Aceton.  
Nach Landsberger. T = 17.1.

Substanz	Lösungs- Mittel	Substanz in 100 g Aceton	Erhöhung	M
0.277 g	7 g	3.96	0.32°	212
0.316 g	6.8 g	4.65	0.38°	209

M ber. = 198. M gef. = 210.5.

Orthooxyazobenzol färbt Seide (5-procentig, in essigsauerm Bad) etwa mit derselben Nuance wie Paraoxyazobenzol.

Die gesättigte, wässrige Lösung des Orthooxyazobenzols leitet bei 25° den elektrischen Strom kaum merkbar. Hr. Dr. Oskar Weber, welcher den betreffenden Versuch freundlichst ausführte, schreibt darüber:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}} \text{ bei } 25^\circ = 2.45 \times 10^{-6}$$

$$\lambda \text{ der Lösung } 25^\circ = 4.72 \times 10^{-6}$$

$$A = K_{25^\circ} = 2.27 \times 10^{-6}$$

Die gesättigte Lösung enthielt 7.57 mg im Liter, war demnach  $\frac{1}{26316}$ -normal.

Das Kupfersalz des Orthooxyazobenzols, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O)<sub>2</sub>Cu, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung des Farbstoffs je nach der Concentration mehr oder minder rasch aus. Es löst sich selbst in kochendem Alkohol ziemlich schwer auf und scheidet sich beim Abkühlen allmählich fast vollständig<sup>1)</sup> in röthlich-tabaksbraunen, prächtig seidenglänzenden, schwach grünlich schimmernenden Nadeln ab, welche bei 225—226° unter Zersetzung schmelzen.

0.5211 g Sbst.: 0.0877 g CuO.

(C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cu. Ber. Cu 13.87. Gef. Cu 13.43.

#### Reduction des Orthooxyazobenzols zu Orthoamidphenol und Anilin.

Zu einer Suspension des Farbstoffs in 20 ccm kochendem, mit 0.5 ccm 10-procentigem Salmiak versetztem Wasser gab man allmählich 1.2 g Zinkstaub. Nachdem Entfärbung eingetreten war, wurde abgekühlt,

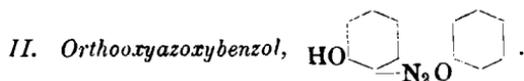
<sup>1)</sup> Die drei anderen (nachher beschriebenen) Säuren geben kein in Alkohol schwer lösliches Kupfersalz. Ich habe mich übrigens überzeugt, dass auch das symmetrische *o-o*-Dioxyazobenzol (Orthoazophenol) ein in Alkohol sehr schwer lösliches Kupfersalz giebt.

filtrirt und sowohl der Zinkstaub wie die Flüssigkeit bis zur Erschöpfung mit Aether ausgezogen. Derselbe nahm *o*-Amidophenol und Anilin auf, welche mittels Natron getrennt wurden. Das durch Dampfdestillation gereinigte Anilin wog 0.1 g; es wurde als solches und in Form von Benzanilid (Schmp. 162—163°) identificirt.

Das *o*-Amidophenol hinterblieb in einer Menge von 0.28 g nach dem Verdunsten des Aethers in ohne Weiteres fast analysenreinem Zustand (Schmp. 173°) und zeigte die typischen Reactionen gegenüber Ferrichlorid und salpetriger Säure. Das aus dem Farbstoff erhaltene Reductionsproduct, ein Sammlungspräparat und die Mischung beider schmolzen identisch. Analyse des einmal aus siedendem Benzol umkrystallisirten Amidophenols:

0.1363 g Sbst.: 16.5 ccm N (21.5°, 724 mm).

$C_6H_7NO$ . Ber. N 12.84. Gef. N 13.06.



Goldgelbe, seideglänzende, meist verfilzte Nadeln, welche bei 75.5—76° (sehr rasch erhitzt ein wenig höher) schmelzen, sich mit Dampf ziemlich leicht verflüchtigen und in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol sehr leicht, in Ligroin ziemlich leicht (schon in der Kälte) löslich sind; kochender Petroläther löst mässig schwer, kalter noch weniger. Siedendes Wasser nimmt die Säure nicht unerheblich mit orangegelber Farbe auf und setzt sie beim Erkalten reichlich wieder ab.

0.1440 g Sbst.: 0.3554 g  $CO_2$ , 0.0627 g  $H_2O$ . — 0.1035 g Sbst.: 12.5 ccm N (16°, 716 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O_2$ . Ber. C 67.29, H 4.67, N 13.08.

Gef. » 67.31, » 4.83, » 13.22.

Orthooxyazoxybenzol löst sich rasch in verdünnter Natronlauge mit orangerother Farbe auf — ebenso (obwohl etwas langsamer) in Soda-lösung, besonders warmer; beim Abkühlen krystallisirt aus Letzterer ein Theil des Phenols wieder als solches aus.

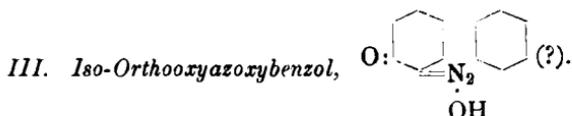
Azoxybenzol hat nur ganz schwach chromogene Eigenschaften, denn eine 5-procentige Seidenausfärbung des in Rede stehenden Oxyderivats ist nur äusserst blass hellgelb, sehr viel lichter wie eine unter gleichen Umständen mit *p*-Oxyazobenzol hergestellte Ausfärbung.

In ätzalkalischer Lösung wird das Orthooxyazoxybenzol durch Permanganat leicht zu Isodiazobenzolsalz oxydirt<sup>1)</sup>:



<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Mittheilung.

Reductionsmittel zerlegen es in Anilin und Orthoamidophenol. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Orthooxyazobenzol<sup>1)</sup>.



Goldgelbe, seideglänzende, stark lichtbrechende, feine Nadeln vom Schmp. 108—108.5°, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aether, heissem Ligroïn, mässig in heissem Petroläther, schwer in kaltem Alkohol, erheblich stärker in kochendem; krystallisirt sowohl aus Petroläther wie aus Alkohol reichlich beim Abkühlen. Heisses Wasser nimmt es merkbar auf und setzt es beim Erkalten grösstentheils wieder ab. Mit Dampf ziemlich leicht flüchtig.

Alkalien lösen das Phenol mit goldgelber Farbe, heller und merkbar langsamer als die zuvor beschriebene *o*-Verbindung, dass diese in höherem Maasse zur Salzbildung befähigt ist, zeigt sich auch im Verhalten gegen Sodalösung und Ammoniak, welche den Isokörper kaum wahrnehmbar lösen. Uebrigens wird der Letztere auch von Wasser sehr wenig aufgenommen, viel spärlicher als der bei 75.5—76° schmelzende Orthokörper.

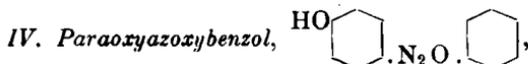
0.1324 g Sbst.: 0.3272 g CO<sub>2</sub>, 0.0527 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.29, H 4.67.

Gef. » 67.40, » 4.42.

Tinctorielle Eigenschaften (gegenüber Seide in essigsaurem Bad) besitzt *Iso-Orthooxyazoxybenzol* nicht.

Kaliumpermanganat oxydirt seine Lösung in Aetzalkalien sehr schwer, auffallend viel schwerer als diejenige der isomeren *o*-Verbindung; auch hier entsteht als Oxydationsproduct Isodiazotat<sup>2)</sup>. Durch Reductionsmittel wird es in Anilin und Orthoamidophenol gespalten. Das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure ist noch nicht geprüft.



krystallisirt aus Ligroïn in schwach strohgelben, aus Benzol in hell schwefelgelben, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 156.5<sup>01)</sup>. In Ligroïn selbst in der Hitze recht schwer löslich und dadurch von den drei anderen Säuren erheblich unterschieden; noch weniger in Petroläther

<sup>1)</sup> Ob ausser diesem noch andere Körper bei der Reaction entstehen, ist noch festzustellen. Es scheint auch *o-o*-Dioxyazobenzol gebildet zu werden. Näheres nach Abschluss der Versuche.

<sup>2)</sup> Wenn man sehr langsam erhitzt, liegt der Schmp. etwa 1° niedriger.

löslich. Benzol löst kochend leicht, kalt ziemlich schwer; Alkohol, Aether, Chloroform schon in der Kälte leicht. Aeusserst wenig (unter theilweiser Zersetzung) flüchtig mit Wasserdampf (Unterschied von den Säuren I, II, III).

Alkalien nehmen die Substanz mit goldgelber Farbe auf.

0.0837 g Stbst.: 0.2068 g CO<sub>2</sub>, 0.0367 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.29, H 4.67.

Gef. » 67.38, » 4.87.

Eine 5-procentige, in essigsauerm Bad hergestellte Seidenausfärbung des Paraoxyazoxybenzols ist äusserst schwach strohgelb, erheblich heller als eine gleichartig mittels *p*-Oxyazobenzol bereitete.

Kaliumpermanganat oxydirt die ätzalkalische Lösung des Phenols leicht zu Isodiazosalz<sup>1)</sup>.

Die

#### Reduction des Paraoxyazoxybenzols zu Paramidophenol und Anilin

verlief unter Harz- und Farbstoff-Bildung, daher die Ausbeute an den Reductionsproducten nicht so befriedigend war, wie in dem zuvor angeführten Fall. 0.5 g reagirten mit 30 ccm siedendem Wasser, 0.5 ccm 10-procentigen Salmiaks und 2 g Zinkstaub.

Das *p*-Amidophenol wurde in reinem Zustand (Schmp. 183—184°) isolirt und überdies an seinen vielen charakteristischen Reactionen (Bildung von Chinon, Naphtolblau u. s. w.) so sicher identificirt, dass eine Analyse entbehrlich war. Das mit Dampf gereinigte Anilin agnoscirte man durch Farbreactionen.

Die

#### Einwirkung wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol bei Zimmertemperatur

verläuft ausserordentlich langsam.

800 g<sup>2)</sup> fein pulverisirtes Nitrosobenzol wurden 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Monat lang der Einwirkung von 5400 ccm 7-procentiger Natronlauge überlassen, während dieser Zeit wurde die Mischung täglich 10—12 Stdn. auf der Maschine durcheinander geschüttelt; die gesammte Menge des Untersuchungsmaterials war auf vier dickwandige, drei Liter fassende Standflaschen vertheilt, welche mit paraffinirten Glasstopfen verschlossen und zum Schutz gegen Licht mit Tüchern umwickelt waren.

Nach der angegebenen Zeit war alles Nitrosobenzol zerstört; der Inhalt der Gefässe bestand aus einer dunkelrothen, mit schweren, theilweise von Harz durchsetzten Azoxybenzolkristallen erfüllten Flüssig-

<sup>1)</sup> Vgl. die nachfolgende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Durch einen Unfall ging ein nicht unerheblicher Theil (schätzungsweise 90—100 g) verloren.

keit, welche beim Erwärmen ziemlich viel Ammoniak entwickelte. Die Verarbeitung erfolgte im Wesentlichen nach den aus den vorangehenden Kapiteln zu ersehenden Angaben; auch in diesem Fall wurden neutrale, basische, saure und basisch-saure Substanzen in systematischer Weise getrennt. Bemerkenswerth ist die überreichliche Harzbildung<sup>1)</sup>, welche die Reindarstellung der Reactionsproducte zu einer äusserst mühsamen und unerfreulichen Operation macht.

Die neutralen Producte im Gewicht von 411.2 g bestanden fast ausschliesslich aus Azoxybenzol, von welchem 410 g in reinem Zustand (Schmp. 35–36°) isolirt wurden; der geringe Rest erwies sich als Nitrobenzol, durch wiederholte fractionirte Dampfdestillation leicht abtrennbar; die Farbe des Rohproductes deutete darauf hin, dass auch Azobenzol in minimaler Menge erzeugt war. Neben den genannten Körpern fanden sich ca. 80 g braunschwarzes Harz vor.

Die Gesamtmenge der Basen betrug 2.8 g — ein Gemisch von Harz, Anilin (0.5 g) und einer in weissen Nadeln krystallisirenden, mit Dampf flüchtigen, diazotirbaren Base, deren Gewicht (kaum 0.1 g) eine nähere Untersuchung nicht zulies.

Von Amidophenolen konnten insgesamt 2.8 g isolirt werden; dieselben waren derartig verharzt, dass nichts Krystallisirbares herauszubringen war; den Reactionen nach zu schliessen, enthielt das Harz *p*-Amidophenol.

Ziemlich reichlich war der Ertrag an Säuren — 110 g, von welchen 69.5 g aus der alkalischen Flüssigkeit bei Zusatz von Salzsäure ausgefällt wurden (F), während der Rest in Lösung verblieb und durch sehr oft wiederholtes Ausäthern gesammelt werden musste. Beim Ansäuern machte sich intensiver Blausäuregeruch bemerkbar. Die Fällung bestand fast ausschliesslich aus Harzen und amorphen Pulvern, welchen trotz zahlreicher Bemühungen — abgesehen von wenig *p*-Nitrosophenol — nichts Krystallisirbares zu entziehen war. Fast das gesammte *p*-Nitrosophenol war im ätherischen Extract; es schied sich bereits während des Abdestillirens des Lösungsmittels zum grössten Theil in braunschwarzen, durch gründliches Waschen mit Aether von gefärbten und harzigen Beimengungen leicht zu befreienden Krystallen ab. Zur Reinigung wurden dieselben theils aus einem siedenden Gemisch von Aceton und Benzol, theils aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Gelblich weisse, in Aetzalkalien mit braunrother, in Aether oder Aceton mit hellgrüner Farbe lösliche Nadeln, welche sich, in ein auf 115° geheiztes Bad getaucht, von etwa 124° an unter schnell zunehmender Dunkelfärbung zersetzen

<sup>1)</sup> Sie war sehr viel beträchtlicher als bei den vorher besprochenen, in der Wärme durchgeführten Versuchen.

und, nachdem sie inzwischen ganz schwarz geworden sind, bei ca. 144° lebhaft aufschäumen<sup>1)</sup>. Sie geben mit Phenol und Schwefelsäure Liebermann's Reaction und entwickeln, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Chinongeruch. Ein directer Vergleich mit einem Sammlungspräparat schloss jeden Zweifel an der Identität mit *p*-Nitrosophenol aus.

0.1277 g Sbst.: 0.2750 g CO<sub>2</sub>, 0.0503 g H<sub>2</sub>O. — 0.1263 g Sbst.: 13 ccm N (13°, 729 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 58.54, H 4.12, N 11.38.  
Gef. » 58.73, » 4.37, » 11.57.

13 g wurden in ganz reiner Form isolirt; doch ist erheblich mehr — ich schätze 15—20 g — erzeugt worden.

Neben dem Nitrosophenol fanden sich — und zwar in seinen letzten ätherischen Mutterlaugen in schwarzen Harzmassen versteckt — minimale Mengen anderer Substanzen von saurer Natur, welche mit den aus obiger Säurefällung F durch heißen Petroläther extrahirbaren vereinigt wurden; dazu kamen noch diejenigen Säuren, welche im Abdampfückstand des die neutralen Reactionsproducte (Azoxy- und Nitro-Benzol) enthaltenden Aetherauszugs befindlich und ihm durch Lauge zuvor entzogen waren. Alle diese alkalilöslichen Stoffe — ihre Gesamtmenge war winzig — wurden der Dampfdestillation unterworfen, nachdem das wenige, noch darin vorhandene *p*-Nitrosophenol durch etwas kochendes Wasser weggelöst war. Aus dem Dampfückstand liess sich durch Anwendung von siedendem Ligroin eine in hellgelben, bei 152° schmelzenden Nadeln krystallisirende, durch Permanganat zu Isodiazobenzolkalium oxydable Säure isoliren, welche höchst wahrscheinlich das bereits beschriebene Paraoxyazoxybenzol (in nicht ganz reinem Zustand) darstellt. Die im Dampfcondensat befindlichen Phenole, auch nur in minimaler Quantität vorliegend, scheinen Gemische der im vorigen Kapitel behandelten Orthooxyazoxybenzole zu sein<sup>2)</sup>.

Ueber die Einwirkung von methyl- und äthyl-alkoholischem Kali auf Nitrosobenzol wird in einer späteren Abhandlung Bericht erstattet werden. —

<sup>1)</sup> Diese Erscheinungen sind im Text so genau angegeben, weil sie in der Literatur nicht ganz correct beschrieben sind. Ein auf gewöhnlichem Wege hergestelltes Präparat von Nitrosophenol verhielt sich genau so wie das aus Nitrosobenzol entstandene.

<sup>2)</sup> Bei einem anderen, mit 6 g Nitrosobenzol und 50 ccm 5-procentiger Natronlauge ausgeführten Versuch entstanden (in zur Untersuchung unzureichender Menge) zwei saure Substanzen, von welchen die eine, in Wasser schwer lösliche, mit Eisenchlorid erwärmt Chinongeruch entwickelte, während die andere, in Wasser leicht, in Aether sehr wenig lösliche, mit Eisenchlorid Nitrosobenzol lieferte.

Bei dieser recht langwierigen Untersuchung haben mich nach einander die HH. Dr. Bogdan Szolayski und Dr. Otto Schmidt mit unermüdlicher Ausdauer und grossem Geschick unterstützt, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle herzlich danke.

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

**307. Eug. Bamberger: Ueber die Beziehung zwischen Azoxy- und Diazo-Benzol.**

(Eingegangen am 11. December 1899).

Gelegentlich einer Untersuchung über Nitrosobenzol, welche den Gegenstand der vorangehenden Mittheilung bildet, lernte ich unter Anderem die bisher noch nicht dargestellten Monoxyazoxybenzole (*o*- und *p*-) kennen. Der Besitz dieser Körper hat es möglich gemacht, die Beziehungen zwischen Azoxybenzol und Diazobenzol,



welche bis heute nur formaler Natur waren, auf experimentellem Wege nachzuweisen. Durch den Eintritt einer Hydroxylgruppe ist nämlich die Widerstandskraft des Azoxybenzols gegen Oxydation so stark abgeschwächt, dass der hydroxyltragende Benzolkern leicht auf oxydativem Wege durch Wasserstoff ersetzt werden kann; unter Anwendung einer alkalischen Permanganatlösung lässt sich die Umwandlung:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{COOH}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OH}$   
ohne Schwierigkeit verwirklichen. Das Oxydationsproduct der Oxyazoxybenzole ist Isodiazotat; normales Diazosalz entsteht nicht. Die Reaction gestattet keinen Rückschluss auf die Constitution des Isodiazobenzols; ein solcher wäre selbst unter der Voraussetzung, dass die Structur des Azoxybenzols mit Sicherheit bekannt ist, nicht berechtigt, denn es steht der Annahme nichts im Wege, dass ein bei dem Oxydationsprocess zunächst erzeugtes Structuralanalogon des Azoxybenzols (etwa von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$ ) sich spontan in uncontrolir-

barer Weise — z. B. im Sinne der Zeichen



— umlagert.

Bei dieser Gelegenheit sei noch einer weiteren, bereits im Frühjahr 1897 aufgefundenen Bildungsweise der Isodiazotate Erwähnung gethan; sie ist von Interesse, insofern sie die nahen Beziehungen