

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 Monoazoxybenzole (*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 Azoxybenzole 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 Structuranalogon 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-

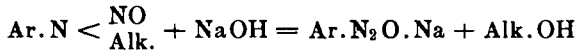
barer Weise — z. B. im Sinne der Zeichen



— 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

zwischen Nitrosaminen und Isodiazotaten in evidenter Weise zum Ausdruck bringt. Gewisse nitrosirte Alkylaniline lassen sich überraschend leicht durch verdünnteste Aetzlaugen gemäss der Gleichung:



hydrolytisch in Isodiazotate und Alkohole zerlegen; auch in diesem Fall befinden sich keine normalen Diazometallsalze unter den Begleitern des Isodiazotats.

Ueber die gemeinsam mit Hrn. Dr. Müller genauer ausgearbeitete Reaction wird an anderer Stelle berichtet werden. In Bezug auf die Verwerthung für die Theorie der Diazoverbindungen gilt von ihr die oben gemachte Bemerkung.

Oxydation der Orthooxyazoxybenzole zu Isodiazobenzol. F. I.

In eine Lösung von 0.5 g Orthooxyazoxybenzol (Schmp. 75.5—76⁰)¹⁾ in 10 ccm doppelt normaler Natronlauge liess man soviel einer 1-procentigen Kaliumpermanganatlösung hinzutropfen, dass die durch den rasch ausgeschiedenen Braunstein breiartig verdickte Flüssigkeit stark violett gefärbt war (etwa 250 ccm). Nach viertelstündigem Stehen wurde der Ueberschuss des Oxydationsmittels durch etwas Alkohol zerstört und das reingelbe Braunsteinfiltrat zur Beseitigung geringer Mengen basischer Stoffe erschöpfend ausgeäthert. In der alkalischen Lösung befand sich kein normales, wohl aber Isodiazotat. Zum Nachweis desselben wurde die auf 0⁰ abgekühlte Flüssigkeit übersäuert, zur Entfernung von etwa 0.2 g einer gelben, alkalilöslichen Substanz (unverändertes Ausgangsmaterial?) wiederholt mit Aether geschüttelt und dann in eine alkalische Lösung von β -Naphthol eingetragen. Das sich sogleich ausscheidende Phenylazonaphthol wog fast 0.1 g und war, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, chemisch rein.

Auffallender Weise ist das Isodiazotat erst gegen das Ende der Operation nachweisbar; die Oxydationsflüssigkeit erwies sich noch frei davon, nachdem bereits mehr als die Hälfte des Permanganats eiugetropft war. Es scheint, als ob zunächst intermediäre Oxydationsproducte erzeugt werden (vgl. obige Formelreihe). Normales Diazotat ist in keiner Phase des Processes nachzuweisen.

Die Hauptmenge des Orthooxyazoxybenzols wird verbrannt; ich habe wenigstens vergeblich nach Nebenproducten gesucht.

Iso-Orthooxyazoxybenzol (Schmp. 108—108.5⁰) wird auffallend viel schwerer vom Permanganat angegriffen als das Isomere; schon nach Zusatz weniger Tropfen der Oxydationsflüssigkeit blieb die violette Farbe (bei Anwendung einer Messerspitze des β -Orthooxyazoxybenzols) minutenlang bestehen; dass die geringe Menge, welche über-

¹⁾ Vgl. die vorangehende Mittheilung.

haupt verändert war, sich in Isodiazotat verwandelt hatte, liess sich durch Farbreactionen deutlich feststellen.

Die

Oxydation des Paraoxyazoxybenzols¹⁾ zu Isodiazobenzol

erfolgt ebenso leicht, wie diejenige der bei 75.5–76° schmelzenden Orthoverbindung. Auch in diesem Fall wurde das Oxydationsproduct in Form reinen Phenylazo- β -naphtols vom Schmp. 131.5–132° zur Abscheidung gebracht. Normales Diazotat war wiederum nicht nachweisbar.

Die Umwandelbarkeit in Isodiazotat eignet sich vortrefflich zum Nachweis geringer Mengen der Oxyazoxybenzole.

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

308. Eug. Bamberger: Notiz über das Caro'sche Reagens.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Ohne der Frage nach der chemischen Natur des Caro'schen Reagens jemals experimentell näher getreten zu sein, habe ich doch — schon vor Jahresfrist — eine zufällige Beobachtung gemacht, welche bei all' ihrer Geringfügigkeit für die Beurtheilung jenes Körpers nicht ohne Interesse ist. Ich veröffentliche sie — entgegen meiner ursprünglichen Absicht — mit Rücksicht auf die neueren Publicationen von Baeyer und Villiger²⁾ und von Bach³⁾.

Damals wurde beobachtet, dass die (neutrale) Caro'sche Lösung, wenn sie mit Silbernitrat versetzt wird, bei gelindem Erwärmen lebhaft aufschäumt, indem sich ein ozonhaltiges Gas entwickelt⁴⁾; später zeigte sich, dass die gleichartige Erscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verschiedene Katalysatoren — Braun-

¹⁾ Vgl. die vorangehende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 32, 3625; 33, 124, 861, 1569.

³⁾ Diese Berichte 33, 1506.

⁴⁾ Baeyer und Villiger bemerken (diese Berichte 33, 1575), dass sie »das Auftreten des Ozongeruchs im Lauf ihrer Untersuchungen nur zweimal bemerkt haben, nämlich bei der freiwilligen Zersetzung des Caro'schen Reagens und bei der Zersetzung des Acetonsuperoxyds mit concentrirter Schwefelsäure von einem gewissen Gehalt an Wasser«. Ich habe beim Eintragen des Persulfats in concentrirte Schwefelsäure öfters schwachen Ozongeruch wahrgenommen, ferner auch, wenn die dabei erhaltene Paste mit Eis versetzt wurde.