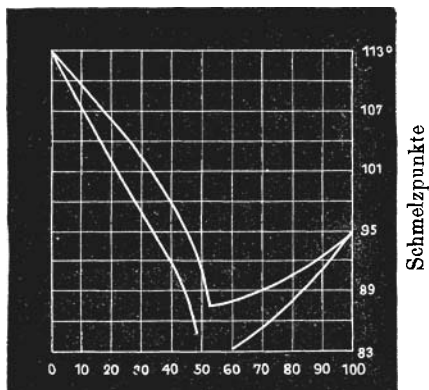


Schmelzpunktscurve der Gemische ist in diesem Falle sehr unsicher wegen der grossen Zersetzlichkeit der Estersäuren. Immerhin giebt

Fig. III.



das Schema (Fig. III) ein ungefähr zutreffendes Bild. Wie man daraus ersieht, bilden die beiden Verbindungen keine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, sondern wir haben zwei Arten von Mischkrystallen zu unterscheiden. In den einen ist die inactive Verbindung das Lösungsmittel, welches mehr als sein eigenes Gewicht an activer Substanz zu einer festen Lösung aufzunehmen vermag, in den anderen Mischkrystallen ist als Lösungsmittel der festen Lösung die active Verbindung anzusehen.

Die Curven, welche die Punkte des beginnenden Schmelzens andeuten, sind wegen der grösseren Ungenauigkeit der Beobachtung unsicherer als die Curven, welche aus den Punkten der völligen Verflüssigung construirt sind.

263. Eug. Bamberger: Ueber die Selbstzersetzung des Nitrosobenzols.

(Eingegangen am 18. April 1902.)

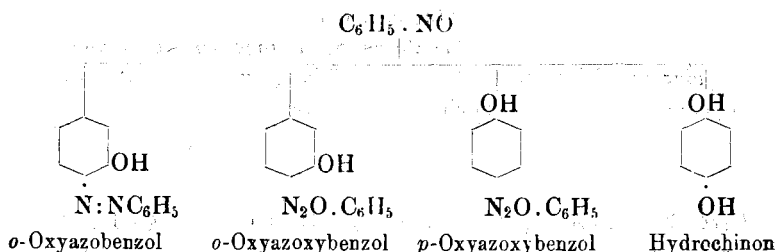
Der Reichthum des Nitrosobenzols an chemischer Energie und die ihm in Folge dessen eigenthümliche Veränderlichkeit, auf welche wiederholt hingewiesen wurde, zeigt sich u. a. auch im Verhalten des Nitrosokohlenwasserstoffs gegen sogenannte indifferente Medien. Bewahrt man z. B. eine benzolische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an einem hellbelichteten Ort auf, so findet man nach einiger Zeit keine Spur des Nitrosobenzols (300 g) mehr vor, an seiner Stelle aber:

Azoxybenzol 185 g,
Nitrobenzol 13 g,
Anilin 4.85 g,
Hydrochinon ca. 0.6 g,
o-Oxyazobenzol 7.8 g,
o-Oxyazoxybenzol 2.5 g,

Iso-*o*-Oxyazoxybenzol ca. 0.2 g,
p-Oxyazoxybenzol ca. 0.5 g,
Wasser (unbestimmt),
Harz ca. 50 g,
Aminophenole (Spuren),
Primäre, dampfvolflüchtige Basen (Spuren).

Diese Zersetzung, welche nach Ausweis eines Parallelversuchs auch im Dunkeln — hier allerdings ausserordentlich viel langsamer — eintritt, entspricht zur Hauptsache der schon früher besprochenen Veränderung, welche das Nitrosobenzol unter der Einwirkung wässriger Aetzlauge erfährt¹⁾ und braucht daher nicht nochmals erörtert zu werden. Neu in dem Benzolversuch ist das Auftreten von Hydrochinon (vermuthlich aus intermediär erzeugtem Phenylhydroxylamin hervorgehend), doch ist die Menge desselben so winzig, dass es wohl auch bei der Einwirkung von Natron auf Nitrosobenzol entstanden sein mag, aber im Verlauf der Aufarbeitung zerstört²⁾ und in Folge dessen übersehen worden ist³⁾.

Eines besonderen Hinweises werth sind die eigenartigen, intramolecularen Sauerstoffverschiebungen, insofern dieselben — wenn auch nur in untergeordnetem Maasse — beim blossen Aufbewahren von Nitrosobenzol in »indifferenten« Lösungsmitteln schon bei Zimmertemperatur vor sich gehen:



Unter ihnen nimmt der zur Bildung des Orthooxyazobenzols führende Reduktionsvorgang dem Umfange nach den ersten Platz ein, während die Polymerisationsprocesse

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO} \longrightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (*o*- und *p*-Oxyazoxybenzole)
stark zurücktreten.

In wesentlich gleichartiger Weise zersetzt sich das Nitrosobenzol, wenn es ohne Zusatz eines Lösungsmittels einige Stunden (in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd) auf kochendem Wasserbade erhitzt wird. Aus 20 g erhielt man unter Anwendung früher⁴⁾ beschriebener Trennungsmethoden:

¹⁾ Diese Berichte 33, 1939 [1900].

²⁾ Hydrochinon wird bekanntlich durch Aetzlauge bei Luftzutritt rasch zerstört.

³⁾ Ueber das Mengenverhältniss von Azoxy- und Nitro-Benzol vergl. die Anmerkung diese Berichte 33, 1949 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 1939 [1900].

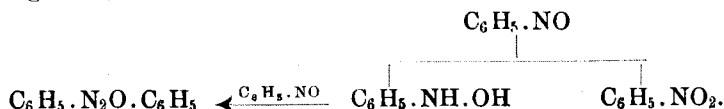
Azoxybenzol 13.4 g,
Nitrobenzol 2 g,
Diazotirbare Basen (Spuren),
Wasser (0.5—1 g),

Phenole 2.57 g, davon rein isolirt:
Orthoxyazoxybenzol ca. 0.2 g,
Paraoxyazoxybenzol ca. 0.05 g,
Harze (unbestimmte Mengen), viel-
leicht ein wenig Azobeazol (?).

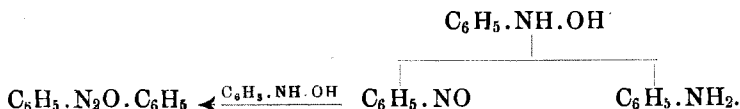
Vermuthlich sind auch unter diesen Umständen Orthoxyazo-
benzol und Iso-Orthoxyazoxybenzol erzeugt worden, aber in Folge
allzu kleinen Versuchsmaassstabes nicht isolirbar gewesen.

Als 3 g Nitrosobenzol gemeinsam mit 4 g Acetaldehyd etwa 1.5 Mo-
nate der Insolation ausgesetzt wurden, entstanden Azoxybenzol (ziemlich
viel), Nitrobenzol, etwas Anilin und Spuren von Chinaldin (?), zu-
gleich aber wiederum saure Producte, unter welchen sich das Ortho-
oxyazobenzol vom Schmp. 82.5—83° nicht nur nachweisen, sondern
sogar rein darstellen liess. Zur Gewinnung der übrigen Säuren¹⁾
müsste der Versuch mit grösseren Mengen wiederholt werden.

Das Verhalten des Nitrosobenzols gegen Natronlauge
ist bereits früher²⁾ geschildert worden; es besteht zur Hauptsache in
einer correlativ verlaufenden Oxydation und Reduction zu Nitrobenzol
bzw. Phenylhydroxylamin; Letzteres wird aber so rasch von noch
unverändertem Nitrosobenzol unter Bildung von Azoxybenzol be-
schlagt, dass es als solches nicht isolirbar ist:



In analoger Weise zerfällt Phenylhydroxylamin³⁾ unter der Ein-
wirkung der Alkalien in Anilin und Nitrosobenzol, welch' Letzteres
wiederum so geschwind auf die noch nicht zerstörte Hydroxylamin-
base einwirkt, dass statt seiner auch hier Azoxybenzol erhalten wird:



Es handelt sich also um eine umkehrbare Reaction



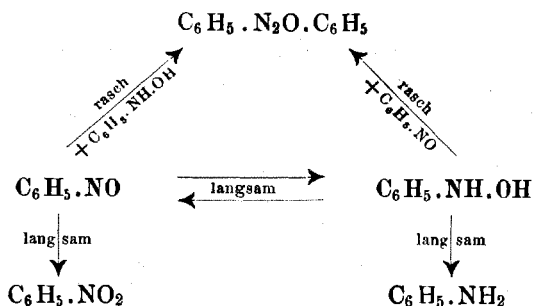
welche nur deswegen nicht ungetrübt zur Erscheinung kommt, weil
jede der beiden Verbindungen beim Zusammentreffen mit der anderen

¹⁾ Darunter auch eine (spurenweis), welche sich mit Ferrichlorid violett
färbt und vielleicht Acetylphenylhydroxylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_3$ ist.

²⁾ Diese Berichte 33, 1939 [1900]. In dieser Abhandlung ist ein Druck-
fehler: S. 1944, Z. 2 von oben muss es Nitrosobenzol heissen statt Nitroso-
phenol.

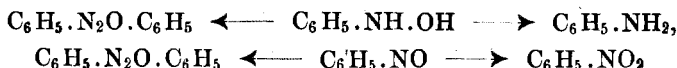
³⁾ Diese Berichte 33, 272 [1900].

so rasch unter Azoxybenzolbildung verbraucht wird, dass zur Isolierung des primären Oxydations- bezw. Reductions-Products nicht genügend Zeit verfügbar ist. Die thatsächlich beobachteten Erscheinungen lassen sich zur Hauptsache etwa durch folgendes Diagramm darstellen:



Dasselbe bezeichnet im Wesentlichen zugleich jene Zersetzungs-vorgänge, welche stattfinden, wenn man Nitrosobenzol oder Phenylhydroxylamin, sei es für sich in trockenem Zustand, sei es in »indifferenten« Medien (Ligroin etc.) erhitzt.

Ich muss aber darauf aufmerksam machen, dass bei der Selbstzersetzung von Phenylhydroxylamin oder von Nitrosobenzol (Erhitzen der trocknen Krystalle oder Behandlung mit »indifferenten« Medien) niemals das theoretisch zu erwartende Mengenverhältniss von Azoxybenzol zu Anilin bezw. von Azoxybenzol zu Nitrobenzol:



aufgefunden wurde; es ergab sich stets ein nicht unbedeutendes Zuviel an Azoxybenzol. Bei der Selbstzersetzung des Nitrosobenzols mag dieses Missverhältniss allenfalls auf die reichliche Bildung von Harzen (die vielleicht Oxydationsproducte darstellen) zurückführbar sein, beim Phenylhydroxylamin ist eine solche Erklärung nicht anwendbar, denn die bei seiner Selbstzersetzung (Erhitzen der Krystalle oder ihrer Ligroinlösung) auftretende Harzbildung ist unbedeutend. Trotz jahrelanger Beschäftigung mit dem Phenylhydroxylamin bin ich ausser Stande, auf die Frage nach der Ursache jenes Plus an Azoxybenzol eine befriedigende Antwort zu geben.

Die aus Phenylhydroxylamin und luftfreier Natronlauge entstehenden Mengen Azoxybenzol und Anilin entsprechen ziemlich genau der Theorie¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 272 [1900].

Selbsterzersetzung des Nitrosobenzols in Benzollösung.

Eine Lösung von 300 g Nitrosobenzol in 2300 ccm natriumtrocknem Benzol, auf 10 Ansätze vertheilt, wurde in mit paraffinirten Korken verschlossenen Flaschen auf dem Dach des hiesigen Instituts vom 16. März bis zum 15. Juli 1899 der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt; nach dieser Zeit war das Nitrosobenzol, obwohl die wolkenlosen Tage nicht gerade häufig waren, zerstört; ein früherer, im Spätsommer 1898 angesetzter Versuch war in Folge intensiverer Insolation erheblich schneller verlaufen.

Die Gefässwandung zeigte einen braunschwarzen, von Wassertropfchen durchsetzten Harzüberzug. Man trennte die Benzollösung von dem stark nach Isonitril riechenden Rückstand und überliess sie in Porzellanschalen freiwilliger Verdunstung. Das Hinterbleibende wurde (unter gleichzeitiger Verwendung von Aether) erschöpfend mit doppeltnormaler Natronlauge extrahirt, wobei braune, in Wasser und Aether unlösliche, durch Filtration zu entfernende Harzmassen auftraten. Lauge = L. Der Aetherschicht entzog man die darin enthaltenen Basen mit 8-procentiger Salzsäure (Säureextract = S), sodass nur noch neutrale Stoffe (N) zurückblieben.

Die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lauge L gab die sauren Reactionsproducte — abgesehen von 6.2 g ätherunlöslichem Harz — bei oft wiederholtem Ausschütteln an Aether ab (Auszug L₁); da sie sich aber auf diese Weise nicht erschöpfen liess, wurde die Extraction nach der Neutralisation mit Soda fortgesetzt (Auszug L₂).

L₁ wurde zunächst zur Entfernung allfällig vorhandener Aminophenole mit Salzsäure ausgeschüttelt (der Inhalt der Säure kam zu L₂) und dann durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand — 27 g öldurchsetzter, dunkelbrauner Krystalle — bestand aus *o*-Oxyazobenzol, den beiden *o*-Oxyazoxybenzolen und *p*-Oxyazoxybenzol. Die Trennung wurde nach der in einer früher erschienenen Abhandlung¹⁾ genau angegebenen Methode durchgeführt.

Orthooxyazobenzol, HO.C₆H₄.N:N.C₆H₅.

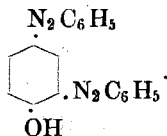
Zunächst in Form des in kaltem Alkohol äusserst wenig löslichen Kupfersalzes abgeschieden. Letzteres — tabaksbraune Nadeln vom Schmp. 225–226° — gab, mit warmer, verdünnter Salzsäure zersetzt, reines Orthooxyazobenzol vom Schmp. 82.5–83° (7.8 g).

0.1783 g Sbst.: 0.4748 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 15.45 ccm N (15.5°, 732 mm).

C₁₂H₁₀N₂O. Ber. C 72.73, H 5.05, N 14.14.
Gef. » 72.63, » 5.02, » 14.53.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1944 [1900].

Mit Diazoniumacetat (Chlorid + Kaliumacetat) vereinigt sich Orthooxyazobenzol zu dem bekannten Griess'schen *o*, *p*-Bisphenylazophenol,



Nachdem äquimolekulare Mengen der beiden Körper in alkoholisch-wässriger Lösung 12 Stunden im Eisschrank verweilt hatten, wurde der Farbstoff mit Wasser ausgefällt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Braune, intensiv bronceglänzende Blättchen vom Schmp. 131°, identisch mit einem aus Phenolnatrium und (2 Mol.) Diazobenzol hergestellten Vergleichspräparat.

0.0424 g Stbst.: 7 ccm N (15°, 734 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. Ber. N 18.54. Gef. N 18.64.

Orthooxyazoxybenzol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Durch Umkrystallisiren aus wenig siedendem Ligoïn gereinigt. Goldgelbe, seidenglänzende, meist verfilzte Nadeln vom Schmp. 75.5—76° (2.5 g). Identisch mit dem aus Nitrosobenzol und Natronlauge erhaltenen Körper.

Iso-Orthooxyazoxybenzol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

erst durch Dampfdestillation, dann durch Krystallisation aus Ligoïn, zum Schluss aus Alkohol gereinigt. Goldgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 108—108.5°, identisch mit dem aus Nitrosobenzol und Natronlauge entstehenden Präparat (ca. 0.2 g).

Paraoxyazoxybenzol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

durch seine Schwerlöslichkeit in Ligoïn und seine äusserst geringe Dampflichkeit von den übrigen drei Säuren leicht zu trennen. Aus Ligoïn schwach strohgelbe, aus Benzol hell schwefelgelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 156.5° (circa 0.5 g, rein isolirt 0.15 g). Identisch mit dem aus Nitrosobenzol und Natronlauge erhaltenen Phenol.

Acetylparaoxyazoxybenzol, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht bei mehrstündiger Behandlung des Phenols (0.3 g) mit kochendem Essigsäureanhydrid (2 ccm). Das bei Wasserzusatz krystallinisch erstarrende Acetat (0.45 g) krystallisirt aus Alkohol, welcher es kochend sehr leicht, kalt erheblich schwerer löst, in weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 88.5—89.5° (corr.). In Aceton, Chloro-

form und Aether sehr leicht löslich; durch heisse Natronlauge bei Gegenwart von etwas Alkohol rasch zu dem gelben Phenol verseifbar.

0.1660 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 10.93. Gef. N 10.63.

Hydrochinon.

Als die 27 g Rohsäuren (s. oben) mit kochendem Petroläther wiederholt extrahirt wurden, ging zuletzt ein in diesem Solvens sehr schwer löslicher Körper in Lösung und krystallisirte trotz starker Verdünnung beim Erkalten grossentheils wieder aus (äusserst wenig). Er wurde abfiltrirt, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin (von welchem grosse Mengen erforderlich sind) gereinigt und durch den Schmelzpunkt, die Oxydirbarkeit zu Chinon, das Verhalten gegen Lauge und Luft etc. als Hydrochinon identificirt.

Die Hauptmenge fand sich im Auszug L_2 ; der Rückstand desselben (2.7 g) war derartig verharzt, dass sich durch Auskochen mit etwas Wasser unter Zusatz von Thierkohle nicht mehr als etwa 0.6 g reines Hydrochinon isoliren liessen. Es schmolz constant bei 169—169.5° und wurde überdies noch mittels Eisenchlorid in die metallglänzenden, grünen Nadeln des Chinhydrons verwandelt.

Die zurückbleibenden schwarzen Harzmassen enthielten, worauf wenigstens die Reactionen des salzsauren Extracts hindeuteten, Orthoaminophenol.

Azoxybenzol und Nitrobenzol,

im Aetherauszug N enthalten, wurden durch fractionirte, bald unterbrochene Dampfdestillation getrennt, wobei der Hauptantheil des Azoxybenzols im Kolben zurückblieb. Dasselbe wurde in kaltem Petroläther aufgenommen, vom Harz abfiltrirt und mit Thierkohle entfärbt. Ausser den auf diese Weise rein isolirten 180 g (Schmp. 36°), konnten dem im Destillat befindlichen Nitrobenzol noch etwa 5 g entzogen werden.

Das Nitrobenzol wurde durch Destillation vollends gereinigt und in bekannter Weise identificirt (13 g). Vermuthlich ist auch ein wenig Azobenzol entstanden, doch ist versäumt worden, dasselbe nachzuweisen.

Anilin

fand sich im Säureextract S, aus welchem es durch Alkalisiren und Ausäthern isolirt wurde. Aus dem Rohproduct (5.5 g) erhält man durch Dampfdestillation 4.85 g des reinen (direct bei 112—113° schmelzendes Acetanilid liefernden) Körpers. Im harzigen Rückstand fanden sich minimale Mengen einer festen, stark nach Kümmel riechenden diazotirbaren Base.

Dass das Sonnenlicht die eben geschilderten Zersetzungs Vorgänge nicht hervorruft, sondern nur beschleunigt, geht aus einem im Dunkeln durchgeführten Parallelversuch hervor, zu welchem 20 g Nitrosobenzol und 170 ccm scharf getrocknetes Benzol verwendet wurden; zu derselben Zeit, zu welcher das belichtete Präparat bereits vollständig zerstört war, waren beim Dunkelvesuch noch sehr erhebliche Mengen unverändert. Die letzten Spuren verschwanden erst nach etwa neun Monaten (vielleicht schon etwas früher). Man erhielt:

9.8 g Azoxybenzol,	ca. 0.2 g Anilin,	Wasser,
Minimale Mengen Nitro-	0.13 g Orthooxyazoxy-	Neutraler Körper.
benzol,	benzol,	Schmp. 242°
Minimale Mengen o-Ami-	0.1 g Paraoxyazoxy-	(Spuren),
nophenol.	benzol.	Harz.

Der basische Antheil enthielt ausser Anilin winzige Mengen von in Aether schwer löslichen, dunkelrothen, bei etwa 194° schmelzenden Krystallen, welche wegen Substanzmangel ununtersucht blieben. Unter den neutralen Producten fanden sich silberglänzende, weisse, bei 242° schmelzende, in kaltem Benzol schwer lösliche Blättchen, wahrscheinlich identisch mit den bei früherer Gelegenheit¹⁾ erwähnten Krystallen, die bei der Einwirkung von Natronlauge auf Nitrosobenzol auftreten.

In wesentlich gleichartiger Weise zersetzte sich das Nitrosobenzol, als es (6 g) drei Tage mit natriumtrocknem Benzol (40 ccm) im Dampfbade erhitzt wurde. Hauptproduct ist wiederum Azoxybenzol (fast 3.5 g); daneben bilden sich ganz kleine Mengen Nitrobenzol, Anilin, Isonitril, ungefähr 0.2 g saurer Producte und sehr viel Harz; die Säuren lagen in einer zur Zerlegung zu geringen Menge vor; wahrscheinlich sind sie identisch mit den zuvor beschriebenen Phenolen.

Verhalten des Nitrosobenzols beim Erhitzen auf 100°.

20 g Nitrosobenzol wurden in einer verschlossenen, mit trockenem Kohlendioxyd gefüllten Glasröhre in kochendem Wasser erhitzt. Nach 6 Stunden — vermuthlich schon früher — war alles Nitrosobenzol zerstört; das sich unter starkem Druck öffnende Rohr roch intensiv nach Nitrobenzol und enthielt ein dunkelbraunes, mit Wassertröpfchen durchsetztes Oel. Basische, saure, neutrale und basisch-saure Reactionsproducte wurden in üblicher Weise getrennt. Art und Menge derselben sind bereits in der Einleitung angegeben. Auch hier fanden sich unter den Neutralkörpern wiederum Spuren einer in Petroläther wenig löslichen und daher leicht vom Azoxybenzol trennbaren, hoch schmelzenden Verbindung vor.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1945 [1900].

Erhitzt man Nitrosobenzol (30 g) in einem mit Kork verschlossenen Rundkolben auf kochendem Wasserbade, so zersetzt es sich nach etwa 4—5 Minuten unter Verpuffung, wobei natürlich der Kork herausgeschleudert wird. Der aus einem schwarzen, dünnflüssigen Oel bestehende Gefässinhalt, zur Hauptsache aus Azoxybenzol bestehend, wurde im einen Fall (A) direct, im anderen Fall (B) nach mehrwöchentlichem Stehen bei Winterkälte auf saure Körper verarbeitet, indem er in ätherischer Lösung mit doppeltnormaler Natronlauge ausgeschüttelt wurde. Die Säuren wurden mit Wasserdampf übergetrieben und die im Condensat abgeschiedenen goldgelben Nadeln aus Alkohol bis zur Schmelzpunktsconstanz umkrystallisirt.

Bei A wurden isolirt 0.3 g Orthooxyazoxybenzol (Schmp. 75.5—76°) und 0.02 g Isoorthoxyazoxybenzol (Schmp. 108—108.5°). B dagegen ergab 0.1 g Isoorthoxyazoxybenzol (108°) und 0.1 g Orthooxyazoxybenzol (75.5—76°); der Rest (0.1 g) ist ein Gemisch beider.

Der Versuch wurde wiederholt und zwar mit gleichem Resultat: reichlichere Bildung des Isokörpers, wenn die rohen Zersetzungsproducte vor der Aufarbeitung längere Zeit sich selbst überlassen blieben. Bei ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol lassen sich beide Orthooxyazoxybenzole ziemlich gut trennen.

Bei diesen schon vor einer Reihe von Jahren ausgeführten Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. Bogdan Szolayski, bei dem zuletzt angeführten von Hrn. Dr. Thor Scheutz auf's Beste unterstützt.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium d. eidgen. Polytechnicums.

264. Eugen Bamberger: Ueber hydroxylirte Azoxybenzole.

(Eingegangen am 18. April 1902.)

In der Literatur sind vier verschiedene »Oxyazoxybenzole« beschrieben:

I. »Paraoxyazoxybenzol«. Schmp. 145°. Von Kekulé und Hidegh aus *p*-Oxyazobenzol und Phosphorpentachlorid dargestellt¹⁾.

II. Paraoxyazoxybenzol. Schmp. 156—156.5°. (Vom Verf. dieser
III. Orthooxyazoxybenzol. Schmp. 75.5—76°. (Zeilena. Nitroso-
IV. Iso-Orthooxyazoxybenzol. Schmp. 108—108.5°. (benzolerhalten²⁾).

Das Molekulargewicht des Kekulé'schen Körpers ist nicht bestimmt; das der drei anderen entspricht der Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2$.

¹⁾ Diese Berichte 3, 235 [1870] und Wallach und Kiepenheuer, diese Berichte 14, 2617 [1881].

²⁾ Diese Berichte 33, 1952—1954 [1900]; s. auch die vorangehende Mittheilung.