

## 205. Eug. Bamberger und Walther Bernays:

## Ueber die Synthese des Paraoxyazoxybenzols.

(Eingegangen am 18. April 1902.)

Der Eine von uns hat unlängst<sup>1)</sup> gezeigt, dass sich Nitrosobenzol bei der Selbstersetzung oder unter der Einwirkung von wässrigen Aetzlaugen in verschiedene Phenole umwandelt, unter welchen eines — das bei 156—156.5<sup>0</sup> schmelzende — das bis dahin unbekannte Paraoxyazoxybenzol darstellt. Mit dieser Auffassungsweise stimmen alle Eigenschaften der Substanz vortrefflich überein.

In der Literatur findet sich aber als »Paraoxyazoxybenzol« ein Körper verzeichnet, welcher in seinem Verhalten von dem eben genannten erheblich abweicht, vor allem darin, dass er in Alkalien unlöslich ist, und dass er — wovon wir uns überzeugt haben — durch Oxydationsmittel nicht in Isodiazobenzolkalium umgewandelt wird; derselbe ist von Kekulé und Hidegh<sup>2)</sup> durch Behandlung von Paraoxyazobenzol mit Phosphorpentachlorid erhalten und als Parahydroxylderivat des Azoxybenzols angesprochen worden. Um zu zeigen, dass diese Deutung, deren Zulässigkeit bereits Wallach und Kiepenheuer<sup>3)</sup> beanstandet haben, nicht zutreffend ist, haben wir versucht, das wahre Paraoxyazoxybenzol durch Combination von  $\beta$ -Phenylhydroxylamin mit Paranitrosophenol im Sinne der Gleichung

$$\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{OH} + \text{NO}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$$

darzustellen und seine Nichtidentität mit dem Kekulé'schen bzw. seine Identität mit dem Bamberger'schen »Paraoxyazoxybenzol« zu beweisen. Von vornherein war die Aussicht auf das Gelingen der Synthese fraglich, da nach früheren Erfahrungen<sup>4)</sup> Arylhydroxylamine bei der Combination mit Nitrosoarylen keine »gemischten« Azoxykörper, sondern Gemenge zweier »einfacher« Azoxykörper erzeugen:

$$2\text{Ar}.\text{NH}.\text{OH} + 2\text{Ar}'.\text{NO} = \text{Ar}.\text{N}_2\text{O}.\text{Ar} + \text{Ar}'.\text{N}_2\text{O}.\text{Ar}' + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Unerwarteter Weise verhielt sich aber das *p*-Nitrosophenol abweichend von den Nitrosokohlenwasserstoffen, denn es vereinigte sich mit Phenylhydroxylamin zu einem »gemischten« Azoxykörper, dem Paraoxyazoxybenzol; Letzteres ist identisch mit dem von Bamberger aus Nitrosobenzol und Kali erhaltenen Präparat. Damit hat die bisher nur analytisch abgeleitete Formel auch eine synthetische Grundlage erhalten. Welcher Natur das Kekulé'sche Isomere ist, wissen wir nicht; der Name »Paraoxyazoxybenzol« ist ihm zu versagen<sup>5)</sup>.

1) Diese Berichte 33, 1939 [1900] und die mittelbar vorangehende Abhandlung.

2) Diese Berichte 3, 235 [1870]. Vergl. die vorangehende Mittheilung.

3) Diese Berichte 14, 2617 [1881]. 4) Diese Berichte 30, 2278 [1897].

5) Vergl. die vorangehende Mittheilung.

*Einwirkung von  $\beta$ -Phenylhydroxylamin auf Paranitrosophenol.*

In eine mit Eis gekühlte Lösung von 10 g Paranitrosophenol<sup>1)</sup> in 90 ccm absolutem Alkohol trug man 8.86 g Phenylhydroxylamin ein, was baldigen Farbenumschlag der Nitrosophenollösung von Grün in Rothbraun zur Folge hatte. Nach halbstündigem Stehen bei Zimmer-temperatur wurde die Flüssigkeit so lange auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, bis sie kein Nitrosophenol mehr enthielt (etwa  $1\frac{3}{4}$  Stunden); dann wurde der Alkohol aus der stark nach Carbylamin und Ammoniak riechenden Lösung durch Destillation entfernt und dem schwarzen, dickflüssigen, schmierigen Rückstand die sauren Bestandtheile durch erschöpfende Behandlung mit Natronlauge — erst in der Kälte, zum Schluss in der Wärme — entzogen. Das Hinterbleibende, nahezu vollständig löslich in verhältnissmässig wenig kaltem Petroläther, bestand fast ausschliesslich aus Azoxybenzol, von welchem etwa 21 g rein (Schmp.  $36^\circ$ ) isolirt wurden.

Als man durch den (zuvor ausgeätherten) Natronextract bei  $0^\circ$  einen Kohlensäurestrom leitete, schieden sich grosse Mengen ( $34$  g) eines schwarzen, in seinem Aussehen an Schuhwiche erinnernden Niederschlages aus. Derselbe wurde im Vacuum auf Thonplatten getrocknet, mit geglühtem Seesand verrieben und erschöpfend mit siedendem Ligroin ausgezogen. Den Inhalt sämmtlicher Ligroin-extracte —  $4.6$  g strohgelbe, zwischen  $126^\circ$  und  $150^\circ$  schmelzende Nadeln — löste man in wenig wässrigem Ammoniak auf, um ihn darauf einer fractionirten Fällung mit Kohlendioxyd zu unterwerfen; bei der ersten Operation resultirten fünf Abscheidungen von den resp. Schmp.  $154$ — $156^\circ$ ,  $151$ — $153.5^\circ$ ,  $142$ — $150^\circ$ ,  $139$ — $148^\circ$ ,  $105$ — $116^\circ$ ; die vier ersten fielen bei Zimmertemperatur, die letzte bei  $0^\circ$  aus. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens gelang es schliesslich, eine bei fortgesetzten Fractionierungsversuchen sich als einheitlich erweisende Fällung vom Schmp.  $156$ — $157^\circ$  zu erhalten, welche sich als reines Paraoxyazoxybenzol herausstellte. Es krystallisirte aus erkaltendem Benzol in hellgelben Nadeln und zeigte sämmtliche Eigenschaften des aus Nitrosobenzol erhältlichen Präparats<sup>2)</sup>; ein directer Vergleich beider Körper schloss die Möglichkeit eines Irrthums aus. Die von Hrn. Rising ausgeführte Analyse ergab:

$0.1516$  g Sbst.:  $0.3746$  g  $\text{CO}_2$ ,  $0.0669$  g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C  $67.29$ , H  $4.67$ .

Gef. »  $67.33$ , »  $4.90$ .

<sup>1)</sup> Insgesamt wurden drei solcher Portionen verarbeitet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 1953 [1900] und die mittelbar vorangehende Abhandlung in diesem Heft.

Zum Ueberfluss unterwarfen wir das Phenol noch der Oxydation mit Kaliumpermanganat und erhielten Kaliumisodiazotat:



welches in Form reinen Phenylazo- $\beta$ -Naphtols (Schmp. 131.5—132<sup>o</sup>) zur Abscheidung gebracht wurde.

Wir bemerken ausdrücklich, dass die Reindarstellung der übrigen, aus Phenylhydroxylamin und *p*-Nitrosophenol neben Paraoxyazoxybenzol entstehenden Substanzen nicht angestrebt wurde; unser Ziel war mit dem Nachweis des Letzteren erreicht.

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

## 266. Fr. Fichter und Ernst Preiswerk: Ueber das Anilidocitraconanil und seine Abkömmlinge.

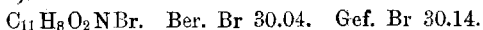
(Eingegangen am 26. April 1902.)

Die nachfolgende Untersuchung wurde veranlasst durch Beobachtungen, die J. Enzenauer<sup>1)</sup> bei dem Studium der Einwirkung aromatischer Basen auf die Dibrombrenzweinsäuren gemacht hat. Er hatte aus Citradibrombrenzweinsäure und *p*-Toluidin in wässriger Lösung einen Körper in kleiner Menge gewonnen, der durch seine leuchtend gelbe Farbe und grosse Krystallisationsfähigkeit zu weiteren Versuchen einlud: und es war ihm auch gelungen, eine bequemere Darstellungsmethode des fraglichen Körpers zu finden in der Einwirkung von *p*-Toluidin auf das Dibromadditionsproduct des Citraconsäure-*p*-tolils. Die Constitution des gelben Productes aber wurde noch nicht sicher ermittelt, und zur Aufklärung dieser Frage haben wir analoge Versuche mit Anilin durchgeführt.

Das zu diesem Zweck erforderliche Citradibrombrenzweinsäureanil gewinnt man aus Citraconanil durch Addition von Brom in Chloroform-Eisessig-Lösung. Das Product, das sich während der Operation zum Theil direct ausscheidet, krystallisirt aus Eisessig in dicken Tafeln vom Schmp. 126—127<sup>o</sup>.



Die Einwirkung von Anilin auf Citradibrombrenzweinsäureanil erfolgt in zwei Phasen. Zuerst wird durch Anilin einfach Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung von Bromcitraconanil: dieser Vorgang lässt sich am schönsten beobachten durch Reaction zwischen berechneten Mengen von Anilin und Citradibrombrenzweinsäureanil in ätherischer Lösung. Das erhaltene Bromcitraconanil besitzt den Schmp. 144.5—145.5<sup>o</sup> 2).



<sup>1)</sup> Diss. Basel 1900.

<sup>2)</sup> Michael, Am. chem. Journ. 9, 191 [1888].