

## Mitteilungen.

### 523. Eug. Bamberger und Oscar Baudisch: Oxydation normaler Diazotate mit Hydroperoxyd.

[Mitgeteilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 2. August 1909.)

Die vorliegende Mitteilung ist eine Ergänzung der in den Jahren 1893 und 1894 ausgeführten Untersuchungen<sup>1)</sup> über Oxydation normaler Diazotate. Diese Körper werden, wie damals gezeigt wurde, durch Permanganat (Ferricyankalium, Hypobromit) in ein Gemisch von Nitro- und Nitrosobenzol, Azobenzol, Diphenyl, Phenylferrocyanwasserstoffsäure, Diazobenzolsäure, Benzochinon, *o*-Nitranilin . . . verwandelt. Bei Anwendung von Hypobromit entsteht neben dem Hauptprodukt der Oxydation, der Diazobenzolsäure,  $C_6H_5.N:N\begin{smallmatrix} O \\ \llcorner \\ OH \end{smallmatrix}$ , eine sehr viel unbeständigere, seinerzeit nicht isolierte Substanz<sup>2)</sup>, welche die bemerkenswerte Eigenschaft zeigt, durch Mineralsäuren unter Bildung von Nitrosobenzol zersetzt zu werden. Genaueres über ihre Natur ließ sich wegen Materialmangel nicht feststellen.

Schon damals<sup>3)</sup> (1894) vermutete ich, in ihr ein Isomeres der Diazobenzolsäure, nämlich das zu jener Zeit noch unbekannte Nitroso-phenylhydroxylamin,  $C_6H_5.N\begin{smallmatrix} NO \\ \llcorner \\ OH \end{smallmatrix}$ , aufgefunden zu haben, kam aber erst kürzlich in die Lage, zusammen mit meinem Privatassistent Dr. Baudisch jene Vermutung zur Gewißheit zu erheben. Obwohl das genannte Nitrosamin inzwischen entdeckt<sup>4)</sup> ist und wir mit den Eigenschaften der beiden Isomeren genau vertraut waren, bereitete ihre Trennung sehr erhebliche Schwierigkeiten; diese lagen — abgesehen von der Zersetzlichkeit<sup>5)</sup> des freien Nitrosophenylhydroxyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 471, 482 [1893]; **27**, 1273 [1894]. Im Gegensatz zu früher bin ich der Meinung, daß bei der Einwirkung von Lauge auf Diazoniumperbromid Hypobromit das oxydierende Agens ist (l. c. 1275).

<sup>2)</sup> Ibid. **27**, 1274, 1277 [1894].

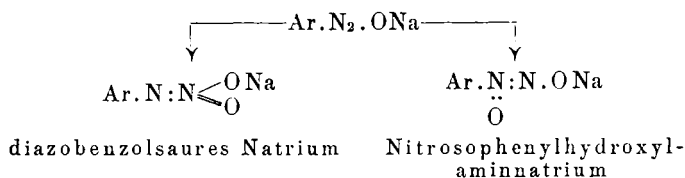
<sup>3)</sup> Viele Jahre später sagt Angeli, der meine oben zitierte Beobachtung und Vermutung übersehen hat, »es läßt sich erwarten, daß bei Oxydation des Diazobenzolhydrats zusammen mit Phenylnitramin sich auch Nitroso-phenylhydroxylamin bildet.« (»Einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs.« Ahrens-Herzschke Samml. XIII, S. 17.)

<sup>4)</sup> Wohl, diese Berichte **27**, 1435 [1894]; Bamberger, ibid. 1553.

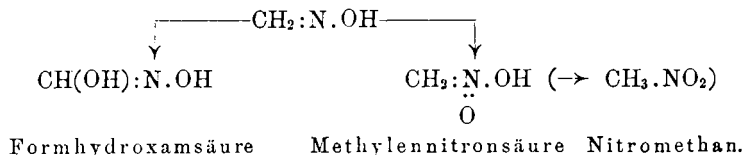
<sup>5)</sup> Ibid. 1553 und diese Berichte **31**, 576 [1898].

amins — vor allem darin, daß die Diazobenzolsäure nur von verschwindenden Mengen dieses Körpers begleitet wird, so daß es nicht nur einiger Übung, sondern der Ausarbeitung einer neuen Methode bedurfte, um die winzigen Quantitäten des Nitrosamins in reinem Zustand abzuscheiden. Bei Oxydation des normalen *p*-Chlorphenyldiazotats,  $C_6H_4Cl.N_2.ONa$ , ist uns die Isolierung des reinen Nitroso-*p*-chlorphenylhydroxylamins endlich gelungen; beim Phenyl-diazotat selbst mußten wir uns nach wochenlangem Herumprobieren schließlich mit dem (freilich jeden Zweifel ausschließenden) Nachweis begnügen, daß neben Diazobenzolsäure tatsächlich Nitrosophenylhydroxylamin entsteht.

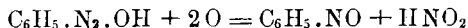
Die Oxydation der von uns untersuchten *n*-Diazotate entspricht den Zeichen:



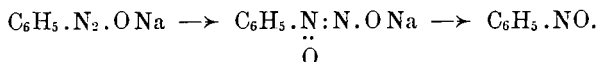
und erinnert<sup>1)</sup> an die der Oxime:



Die Antwort auf die Frage, wie sich die schon vor 15 Jahren beobachtete<sup>2)</sup> Oxydation der *n*-Diazotate zu Nitrosobenzol vollzieht, dürfte kaum, wie es damals als möglich hingestellt wurde, durch die einfache Gleichung:



wiederzugeben sein; es ist viel wahrscheinlicher, daß das Nitrosobenzol aus der Zertrümmerung einer primär erzeugten Nitroso-phenylhydroxylamin-Molekel hervorgeht:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 4293, 4299 [1902]; **33**, 1781 [1900]; **34**, 2023, 2263 [1901]; s. auch **35**, 3885 [1902] und andere Arbeiten über Oxydation von Aminen mit Caroscher Säure.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 472, 476, 483 [1893]; **27**, 1274 [1894].

Ist es doch längst bekannt, daß dieses durch Oxydationsmittel<sup>1)</sup> verschiedener Art (Hypochlorit und -bromit, Ferricyankalium und besonders Permanganat) auch bei Gegenwart von Hydroxylionen rasch in Nitrosobenzol verwandelt wird. Im Einklang damit steht, daß bei unseren jetzigen, mit schwach alkalischer Hydroperoxydlösung ausgeführten Oxydationen niemals auch nur eine Spur Nitrosobenzol aufgefunden wurde. Unter den im experimentellen Teil besprochenen Bedingungen oxydieren sich *n*-Diazotate fast augenblicklich, und das entstehende Nitrosophenylhydroxylamin ist gegen alkalisierte Hydroperoxydlösung bei tiefen Temperaturen relativ so beständig, daß es bei raschem Arbeiten keine Zeit zur Zersetzung findet<sup>2)</sup>; Nitrosobenzol ist daher auch nach vollendeter Oxydation nicht vorhanden. Sollte dies dennoch der Fall sein, so ist es erst während der Aufarbeitung durch die Wirkung der Wasserstoffionen aus dem Nitrosophenylhydroxylamin erzeugt worden.

Daß bei den älteren<sup>3)</sup>, mit Ferricyankalium oder Permanganat bewerkstelligten Oxydationen der *n*-Diazotate Nitrosobenzol aus der alkalischen Oxydationsflüssigkeit *unmittelbar* erhalten wurde, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß ein Teil des zunächst entstandenen Nitrosophenylhydroxylamins infolge der intensiven Oxydationskraft des Permanganats oder Ferricyanids und wegen der langen Reaktionsdauer in Nitrosobenzol überging.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 576 [1898]. Einige im Reagensglas mit einer wäßrigen Lösung von Nitrosophenylhydroxylamin kalium angestellte Oxydationsversuche ergaben, wie nachträglich bemerkt sei, Folgendes (»NO« bedeutet Geruch nach Nitrosobenzol):

1. Unmittelbar zuvor neutralisiertes, 3-proz. Hydroperoxyd: Kalt zunächst kein »NO«; dies tritt deutlich erst nach etwa  $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen hervor. Heiß sofort schwacher »NO«. (30-proz. Hydroperoxyd entwickelt mit  $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  schon bei 0° »NO«, noch heftiger beim Erwärmen, wobei sogleich Geruch nach Nitrosobenzol auftritt. Zusatz von Lauge steigert die Reaktion erheblich.)

2. Lösung von  $K_4FeCy_6$ : Kalt nach einigen Minuten ziemlich starker »NO«. Heiß sehr starker »NO«.

3. Ein Tropfen  $\frac{1}{10}$ -*n*.  $KMnO_4$ : Schon kalt sofort starker »NO«. Man beachte, wie die Oxydationskraft vom Permanganat über das  $K_4FeCy_6$  zum Hydroperoxyd abnimmt.

<sup>2)</sup> Bei den 1893 mittels Ferricyanid oder gar Permanganat ausgeführten Diazotat-Oxydationen erfolgte die Aufarbeitung erst nach 60—70 Stunden oder nach noch längerer Zeit.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **27**, 471, 482 [1893]. Die Lösungen waren damals etwa 75 bzw. 48 Stunden mit dem Oxydans in Berührung, bis sie verarbeitet wurden.

Diazobenzolsäure ist keinesfalls die Quelle des Nitrosobenzols, denn sie wird in alkalischer Lösung unter den in Betracht kommenden Bedingungen selbst von Permanganat nicht angegriffen.

Aus der früher und auch jetzt wieder festgestellten Tatsache, daß Diazobenzolsäure<sup>1)</sup> und Nitrosophenylhydroxylamin sich nicht wechselseitig in einander überführen lassen, ergibt sich, daß beide Oxydationsvorgänge unabhängig von einander verlaufen.

Bei Gegenwart von viel starkem (der Salzhydrolyse entgegen wirkendem) Alkali wird *p*-Chlorphenyldiazotat und vermutlich auch Phenyl Diazotat durch Hydroperoxyd nicht merkbar oxydiert; wir vermochten wenigstens weder Chlor-diazobenzolsäure noch Nitroschlorphenylhydroxylamin unter diesen Umständen aufzufinden. Das Alkali wirkt lediglich umlagernd auf das normale Salz.

Daß auch die Oxydation von reinem *p*-Chlor-diazooxyd,  $C_6H_4Cl.N_2.O.N_2$ , mittels Hydroperoxyd und verdünnter Lauge den gleichartigen Verlauf nimmt, wurde durch einen besonderen, im experimentellen Teil nicht aufgeführten Versuch festgestellt. Vermutlich ist auch hier das durch die Ätzlauge erzeugte *n-p*-Chlorphenyldiazotat als Oxydationsobjekt zu betrachten.

Isodiazotate scheinen durch Wasserstoffsperoxyd und verdünnte Ätzlauge nicht verändert zu werden, was wohl auf ihre allzu geringe Hydrolyse zurückzuführen sein dürfte. Wir heben übrigens ausdrücklich hervor, daß die betreffenden Versuche nur orientierender Natur waren.

In Bezug auf die in der vorliegenden Mitteilung benutzten Formeln und Namen gilt Folgendes: Diazobenzolsäure ist, was ich von Anfang an aussprach<sup>2)</sup> und meines Erachtens auch bewies, Phenyl-nitramin,  $C_6H_5.NH.NO_2$ ; Hantzsch, der dieser Auffassung anfangs<sup>3)</sup> (1894) nachdrücklich entgegentrat und sie noch 1899 für irrtümlich hielt, hat sich ihr mehrere Jahre später angeschlossen<sup>4)</sup>. Die Säure ist, wie ich durch Darstellung von *N*- und *O*-Estern zeigte, tautomer<sup>5)</sup>; ihre *O*-Ester und ebenso — nach den Untersuchungen von Hantzsch<sup>6)</sup> — ihre Salze leiten sich von einem bisher nicht in freiem Zustand dargestellten Isomeren ab. Ich bezeichne die als

<sup>1)</sup> Wohl, diese Berichte **27**, 1436 [1894]; Bamberger, *ibid.* 1554 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 471, 482 [1893]; **27**, 359, 384, 668 und bes. 2601 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **27**, 1729 [1894]; s. a. **32**, 1722 [1899].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **35**, 258, 259, 266 [1902].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **26**, 494 [1893]; **27**, 362, 2603, 2604, 2609 [1894]; **29**, 2414 [1896].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **35**, 258, 259, 266 [1902].

solche isolierte Substanz von der Formel  $C_6H_5.NH.NO_2$  als Phenyl-nitramin, das bisher nur in Form von Estern und Salzen bekannte Tautomere  $C_6H_5.N:N \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  [ $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{O} \end{smallmatrix} N.OH$  nach der ursprünglichen Ansicht von Hantzsch<sup>1)</sup>] als Diazobenzolsäure (Phenylimino-salpetersäure).

Nitroso-phenylhydroxylamin ist möglicherweise<sup>2)</sup> tautomer im Sinne der Formeln  $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  bezw.  $C_6H_5.N:N.OH \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ; nicht ganz ausgeschlossen ist auch das Symbol  $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{O} \end{smallmatrix} N.OH$ . Es ist

hervorzuheben, daß trotz Anwendung verschiedener Alkylierungsmittel bisher nur ein Methylester erhalten wurde<sup>4)</sup>. Nach meinem Dafürhalten ist die Formel des Nitrosophenylhydroxylamins bisher nicht eindeutig bestimmt<sup>3)</sup>.

### Experimenteller Teil.

Oxydation von Normalphenyldiazotat mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von Hydroxyionen.

160 g Anilin werden mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Salzsäure (250 ccm konzentrierter Säure) und 1 Mol. Natriumnitrit (76.4 g) unter guter Kühlung diazotiert. Die Hälfte der klaren Diazoniumlösung (375 ccm) kühlt man in einem sehr geräumigen Filterstutzen auf  $-18^\circ$  ab und läßt dann in die mit Eisstücken reichlich durchsetzte Diazolösung 50-prozentige Natronlauge von  $0^\circ$  bis zu bleibender, stark alkalischer Reaktion einfließen. In die rotbraune, immer noch  $-6^\circ$  kalte Diazotatlösung werden nun sofort 914 g 3-prozentiges käufliches, neutralisiertes Wasserstoffsperoxyd ( $2\frac{1}{2}$  O) auf einmal hinein geschüttet. Sollte die Lösung infolge der Bildung später zu besprechender Säuren nach kurzer Zeit von selbst wieder sauer werden, so korrigiere man diesen Fehler sofort durch nachträglichen Zusatz von

<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 1729 [1894]; s. a. **35**, 258 [1902].

<sup>2)</sup> Angeli, diese Berichte **29**, 1885 [1896]; Bamberger, ibid. 2413 [1896].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 1680, Note 1 [1909].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **29**, 2412 [1896]; **31**, 583—585, 587 u. 588 [1898]; s. auch **30**, 373 [1897].

<sup>5)</sup> Vergl. Angeli und Castellana, Chem. Zentralbl. **1906** [I], 551, die ich diese Berichte **42**, 1680 [1909] leider zu zitieren versäumte, und Angeli, »Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs« in Ahrens und Herz' Sammlung chemischer Vorträge **1908**, S. 3 ff.

Lauge. Unter mächtigem Aufschäumen scheidet sich ein orange-gelber Niederschlag aus. Weder Filtrat noch Fällung kuppeln mit alkalischem  $\alpha$ -Naphthol. Der Niederschlag wird innerhalb einiger Minuten dunkelgelb und schließlich braun. Trotz mannigfaltiger Krystallisations-, Destillations- und Sublimationsversuche gelang es nicht, aus diesem rotbraunen Pulver etwas anderes Krystallisierbares als Azobenzol herauszubringen. Fraktionierte Dampfdestillationen ergaben stark nach Isonitril und später nach Anis riechende (azidobenzolhaltige?) Kondensate. Wir haben übrigens von der genauen Untersuchung des amorphen und offenbar schwer zu behandelnden Niederschlags<sup>1)</sup> Abstand genommen, da er mit dem Zweck vorliegender Untersuchung nichts zu tun hat.

Nachdem die zweite Hälfte der Diazolösung in gleicher Weise mit Natronlauge behandelt ist, werden die Filtrate vereinigt; sie zeigen folgendes eigentümliche Verhalten: sie kuppeln mit  $\alpha$ -Naphtholat direkt nicht, wohl aber, wenn man sie ansäuert und einige Minuten sich selbst überläßt. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sie unter gleichzeitiger Verharzung den stechenden Geruch des Nitrosobenzols, während sich gleichzeitig in einem passend angeschlossenen Miuiaturkühler gelbe Krystalle von *o*-Nitranilin ansetzen.

Diese Eigenschaften des Filtrats ließen vermuten, daß es sowohl Diazobenzolsäure<sup>2)</sup>, als auch Nitrosophenylhydroxylamin<sup>3)</sup> enthält; letzteres kann in Bezug auf Kupplungsvermögen von Ungeübten mit Isodiazotatlösungen verwechselt werden, doch tritt die Farberscheinung beim Ansäuern der letzteren erheblich schneller ein.

Das Filtrat wurde zunächst direkt ausgeäthert (das Extrakt enthielt nur wenig Harz), dann unter sehr starker Kühlung angesäuert und die in Form einer weißen Milch ausfallenden Säuren möglichst rasch in Äther aufgenommen. Das gelb gefärbte Extrakt gab bei sofortigem Durchschütteln mit kalter, verdünnter Lauge eine dunkelgefarbte, rotbraune Lösung, die abermals abgehoben wurde. Lauge L.

Die Verarbeitung der letzteren, welche wiederum die Reaktionen der oben genannten zwei Säuren in typischer Weise zeigte, gestaltete sich zu einer schweren Geduldsprobe. Fraktioniertes Ausfällen mit

<sup>1)</sup> Oxydiert man in saurer Lösung, so tritt sofort vollständige Verharzung der orange-gelben Fällung ein.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 471, 482 [1893].

<sup>3)</sup> Wohl. *ibid.* **27**, 1436 und Bamberger, *ibid.* 1553 [1894]; **28**, 246 [1895]; **29**, 2412 [1896]; **31**, 574 [1898].

verdünnten Mineralsäuren<sup>1)</sup> führte nicht zum Ziel, weil es sich darum handelte, minimale Mengen Nitrosophenylhydroxylamin von größeren Mengen Phenylnitramin abzutrennen, erstere aber, wie wir an einer künstlichen Mischung beider Präparate feststellten, auch bei Anwesenheit geringer Beimengungen von Phenylnitramin beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung selbst bei niedriger Temperatur (z. B. — 10°) als Öl ausfällt.

Die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze, welche auf Zusatz von Barytwasser zur Lauge I. ausfallen, gestattet zwar auch keine vollständige Trennung, aber immerhin eine Anreicherung des Nitrosophenylhydroxylamins. Obwohl sein Bariumsalz sowohl in Wasser als in Pyridin bei Siedetemperatur weniger löslich ist als das diazobenzolsaure Salz, häuft sich doch das Nitrosophenylhydroxylaminbarium nach wiederholter Krystallisation sehr stark in den Endmutterlaugen an. Man kann an einer Stichprobe jedesmal den ungefähren Erfolg beurteilen: die gelbe Farbe des angesäuerten und mit Dampf behandelten Destillats zeigt *o*-Nitranilin und damit Phenylnitramin an; Nitrosophenylhydroxylamin oder richtiger das daraus durch Mineralsäuren erzeugte Nitrosobenzol verrät sich durch seinen Geruch.

Der an Nitrosophenylhydroxylamin besonders reiche Teil der Bariumsalze wurde mit eiskalter Säure zerlegt, mit Äther aufgenommen, durch Wasser von anhaftender Säure befreit und rasch mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Beim fraktionierten Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung fielen die beiden Säuren in Form ihrer rein weißen Ammoniumsalze aus. Man sammelte sie in drei Partien und zerlegte einzelne Proben mit Säure. Die erste Fraktion enthielt viel Nitrosophenylhydroxylamin; die dritte dagegen nur *Phenylnitramin vom konstanten Schmp.*<sup>2)</sup> 46°.

Um das in I. enthaltene Nitrosaminsalz von dem noch beigemengten diazobenzolsauren Ammonium zu befreien, benützten wir einen im Lauf der Untersuchung aufgefundenen Unterschied in den Eigenschaften der Salze: Dasjenige des Nitrosophenylhydroxylamins ist in einem Dampf-Ammoniakstrom ziemlich leicht flüchtig und setzt sich, wenn es in nicht gar zu geringer Menge vorhanden ist, bereits

<sup>1)</sup> Die Affinitätskonstante von  $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  ist etwa 4-mal so gering wie die von  $C_6H_5.N:N \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ , s. Hantzsch, diese Berichte **35**, 267 [1902]; Hinweis auf die Beständigkeit von diazobenzolsaurem Ammonium s. diese Berichte **27**, 364 [1894].

<sup>2)</sup> Die Angaben der Schmelzpunkte beziehen sich, wenn nichts Besonderes angegeben ist, stets auf »abgekürzte« und von der Reichsanstalt korrigierte Thermometer.

im Kühlrohr in dendritisch verzweigten Nadeln ab — eine Folge der Dissoziation<sup>1)</sup>. Die erheblich stärker saure Diazobenzolsäure bleibt bei dieser Behandlungsweise im Kolben zurück<sup>2)</sup>. Auf die Beständigkeit des diazobenzol-sauren Ammoniums wurde bereits hingewiesen<sup>3)</sup>.

In unserm Fall war so wenig Nitrosophenylhydroxylaminsalz vorhanden, daß es im Destillat gelöst blieb. Man führte es abermals durch successive Behandlung mit Säure, Äther und Ammoniakgas in feste Form über, zerlegte es mit Eisenchlorid und überschüssiger, verdünnter Salzsäure, schüttelte das mit tiefbraunroter Farbe in den Äther übergehende Nitrosamineisen aus und entfernte den Äther (unter Lichtabschluß) bei Zimmertemperatur. Als Rückstand blieben wenig rotbraune, krystallinische Krusten, welche nach der Zersetzung mit kalter Natronlauge alle Eigenschaften einer alkalischen Nitrosophenylhydroxylaminlösung in typischer Weise zeigten, ohne daß auch nur Spuren von Diazobenzolsäure aufzufinden waren. An der Identität mit Nitrosophenylhydroxylamin war kein Zweifel.

Den bisherigen Bemerkungen<sup>4)</sup> über die Salze des Nitrosophenylhydroxylamins fügen wir noch Folgendes hinzu:

Das Ammoniumsalz ist in heißem Alkohol leicht löslich und fällt beim Erkalten in prächtigen, silberweißen, breiten Nadelchen wieder aus. Schmp. 163—164° (Vorbad 155°). Es sublimiert auf dem Dampfbad zwischen Uhrgläsern in glänzend weißen Blättchen — offenbar unter vorübergehender Dissoziation.

Das schon früher<sup>5)</sup> gelegentlich erwähnte *Nitrosophenylhydroxylamin-Eisen* verdient wegen seiner ungewöhnlichen Eigenschaften besondere Beschreibung. Es scheidet sich selbst aus einer überschüssige verdünnte Salzsäure enthaltenden Lösung von Nitrosophenylhydroxylamin auf Zusatz von Eisenchlorid in rotbraunen Flocken aus<sup>6)</sup>. In Petrol-

<sup>1)</sup> Wohls Angabe, diese Berichte **27**, 1435 [1894], daß das Ammoniumsalz bei Wasserbadtemperatur beständig ist, können wir daher nicht unbedingt bestätigen.

<sup>2)</sup> S. 3574, Note 1.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **27**, 1554, 1555 [1894]; **28**, 246 [1895]; **29**, 2412 [1896]; **31**, 578 [1898].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **29**, 2412 [1896].

<sup>5)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß Nitrosophenylhydroxylamin-kalium sehr bequem (ohne vorherige Darstellung von Nitrosophenylhydroxylamin) nach Claisens Methode der »alkalischen Nitrosierung« direkt aus Phenylhydroxylamin hergestellt werden kann. Hr. Dr. Prager versetzte eine konzentrierte alkoholische Lösung des letzteren (0.5 g) mit einer gesättigten (aus gepulvertem Kali und absolutem Alkohol dargestellten) Äthy-



äther ist es sehr schwer und in Ligroin selbst bei Siedetemperatur nur ganz wenig löslich; beim Erkalten fällt es aus der Ligroinlösung in glänzenden, rotbraunen Kryställchen aus. In kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer, in heißem leicht löslich. Am schönsten krystallisiert es bei langsamem Verdunsten aus Äther; es bildet dann granatrote, zu Rosetten vereinigte Nadeln mit blauem metallischem Oberflächenschimmer.

Doppeltnormale Salzsäure verändert es selbst bei etwa viertelstündigem Stehen nicht merkbar; erst beim Erwärmen tritt der Geruch nach Nitrosobenzol auf. Konzentrierte Salzsäure nimmt es schon in der Kälte mit blutroter Farbe auf.

0.3001 g Sbst.: 0.0504 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.2252 g Sbst.: 0.3830 g  $\text{CO}_2$ , 0.066 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Fe 11.99, C 46.25, H 3.21.

Gef. » 11.71, » 46.39, » 3.26.

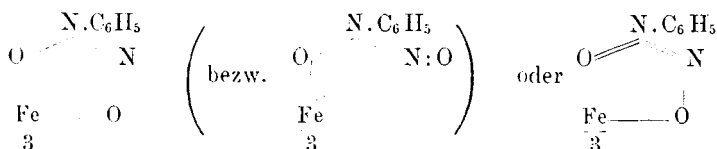
Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Eisensalzes deuten mit aller Bestimmtheit darauf hin, daß es in die Klasse der »inneren Metallkomplexsalze« gehört, deren Kenntnis durch die letztjährigen Arbeiten von Ley<sup>1)</sup> und Tschugaeff<sup>1)</sup>, sowie Bruni und Fornara<sup>1)</sup> in weitgehendem Maß bereichert worden ist. Dieser

latlösung und erhielt, nachdem er unter Kühlung mit fließendem Wasser ca. 2 ccm käufliches Amylnitrit zugesetzt hatte, eine krystallinische Ausscheidung, welche, nach wenigen Minuten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, 0.45 g wog und reines Nitrosophenylhydroxylamin darstellte: bei etwas längerem Stehen (10 Min.) scheidet sich auch Kaliumnitrit ab. Das Filtrat enthielt außer geringen Mengen des Nitrosaminsalzes Azoxybenzol und äußerst wenig Acetylphenylhydroxylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N} \begin{smallmatrix} \text{COCH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  (diese Berichte **35**, 1883 [1902]), welches von ersterem durch längeres Schütteln mit Wasser getrennt werden kann. Dieses Wasserextrakt färbt sich mit Eisenchlorid bläulich dunkelrot und erzeugt mit Chlorkalklösung schon in der Kälte Nitrosobenzol — gerade wie ein aus Phenylhydroxylamin und Thioessigsäure dargestelltes Präparat. Die Acetylierung des Phenylhydroxylamins durch Natriumäthylat — eine Art Schotten-Baumannscher Reaktion — ist auffallend und erinnert an einen von mir gemeinsam mit O. Billeter vor 6 Jahren studierten Vorgang (Vierteljahrsschrift d. Züricher Naturforscherges. **48**, 229 [1903]). — Führt man den Versuch bei 0° aus, so ist die Menge des Nitrosophenylhydroxylaminsalzes nahezu die berechnete. Bamberger.

<sup>1)</sup> H. Ley, Ztschr. für Elektrochem. **1904**, 954. Diese Berichte **40**, 697 [1907], *ibid.* S. 2950. — L. Tschugaeff, Ztschr. für anorgan. Chem. **46**, 144. Diese Berichte **39**, 3382 [1906]. Journ. für prakt. Chem. [2] **75**, 88 [1907]. — Bruni u. Fornara, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**, (11) 26.

Auffassung entspricht die Tatsache, daß die acetonisch-wäßrige Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht verändert wird, also keine Eisenionen in merkbarer Menge enthält; Fällung von Ferrosulfid tritt erst auf Zusatz eines Tropfens Ätzlauge ein. Nebenbei mag erwähnt werden, daß die Chloroformlösung des Nitrosophenylhydroxylamins den elektrischen Strom nicht leitet.

Vom Standpunkt der Wernerschen Anschauungen über Nebenvalenzen läßt sich das Eisensalz durch die Formel



wiedergeben.

Die Eigenschaft, mit Eisenchlorid ein tiefbraunrotes, durch kalte, verdünnte Salzsäure nicht sofort zerlegbares, mit Äther extrahierbares und nicht ionisierbares Salz zu geben, teilen die Nitrosophenylhydroxylamine meines Wissens nur mit wenigen Körperklassen, z. B. mit den Nitronsäuren (*aci*-Nitroparaffinen); die diesen eigentümliche »Konowalowsche« Reaktion<sup>1)</sup> beruht wahrscheinlich ebenfalls auf der Bildung »innerer« Metallkomplexsalze. Auch die braunrote Färbung, welche eine Lösung von Acetylaceton auf Zusatz von Ferrichlorid annimmt und die beim Schütteln mit Äther (teilweise) in diesen übergeht, hat wohl die nämliche Ursache.

Oxydation von *p*-Chlorphenyl-normaldiazotat mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von Hydroxyionen.

60 g *p*-Chloranilin wurden mit 126 ccm konzentrierter Salzsäure gut verrieben und mit 37.2 g (1 Mol.) Natriumnitrit diazotiert. Dann ließ man die klare Diazoniumlösung in einem sehr geräumigen Filter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1850 [1895]. Ob auch die Ferri»salze« der Nitronsäuren Nichtleiter sind, ist meines Wissens nicht festgestellt.

Bei den Nitroparaffinen mit niederem Molekulargewicht, wie Nitromethan und Nitroäthan, tritt die Reaktion nicht in typischer Weise auf, d. h. die Alkalisalzlösungen der Nitronsäuren färben sich zwar auf Zusatz von Ferrichlorid tief rot, aber beim Schütteln mit Äther bleibt dieser farblos. Mit isomerisiertem Nitroäthan einen gefärbten Ätherextrakt zu erzielen, war mir — im Gegensatz zu Konowalow — nicht möglich. Beim Nitropentan dagegen tritt die Reaktion in brillanter Weise ein.

Die nitronsauren Ferriverbindungen scheinen gegen Wasserstoffionen viel empfindlicher zu sein, als das Nitrosophenylhydroxylamineisen.

stutzen auf  $-10^{\circ}$  abkühlen und unter dauerndem, kräftigen Rühren mit einem geeigneten Holzstück in doppeltnormale Natronlauge von  $0^{\circ}$  bis zur bleibenden, stark alkalischen Reaktion rasch einfließen. Bei Mangel an Alkali findet infolge von Säurebildung Rückschlag zur sauren Reaktion<sup>1)</sup> statt, was zu verhindern ist. Sofort scheidet sich das leuchtend gelbe Diazoxyd  $C_6H_4Cl-(N_2)-O-(N_2)-C_6H_4Cl$ <sup>2)</sup> als krystallinischer Niederschlag ab. Zu dem Gemenge von alkalischer Diazotatlösung, Diazoxyd und Eis werden nun auf einmal 540 g dreiprozentiges, käufliches Hydroperoxyd von  $0^{\circ}$  hinzugefügt. Nach wenigen Sekunden tritt mächtige Schaumbildung ein, und die glänzend gelbe Farbe des Diazoxyds geht sehr rasch in helles Orange gelb über. Dieser Farbumschlag ist in 1–2 Minuten vollendet und damit zugleich die Kupplungsfähigkeit sowohl der Lösung wie des Filterinhalts erloschen. Läßt man das Filtrat nach dem Ansäuern 4–5 Minuten bei  $0^{\circ}$  stehen, so kuppelt es sehr deutlich, weil das durch den Oxydationsprozeß erzeugte Nitrosophenylhydroxylamin unter dem Einfluß der Wasserstoffionen in *p*-Chlordiazoniumsalz (und *p*-Chlornitrosobenzol) umgewandelt wird. Auf diese Weise wurden 800 g *p*-Chloranilin verarbeitet. Sowohl die Niederschläge N (ca. 490 g; ganz rohe Schätzung, da große Verluste eintraten) als auch die Filtrate F sämtlicher Versuche wurden vereinigt. Ohne die Verarbeitung so erheblicher Mengen wäre die Reindarstellung des Nitroso-*p*-chlorphenylhydroxylamins schwerlich geglückt.

Zunächst wurden mit einem Teil des Niederschlags N (ca. 90 g) Krystallisationsversuche unternommen, indem er in Chloroform aufgenommen und mit Petroläther fraktioniert gefällt wurde. Auf diese Weise ließen sich beträchtliche Mengen harziger Partien entfernen, während schließlich nach langwierigen Versuchen aus der petrolätherischen Lösung gelbe Kryställchen zur Abscheidung gebracht wurden, welche nach mehrmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin und aus heißem Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von  $187.5-188.5^{\circ}$  zeigten und durch unmittelbaren Vergleich mit einem Sammlungspräparat als *p, p'*-Dichlor-azobenzol<sup>3)</sup> identifiziert wurden. Die Isolierung dieses Körpers wird bequemer durch Destillation mit überhitztem Dampf bei  $160-180^{\circ}$  bewerkstelligt; Zusatz von etwa 60–70-prozentigem Kali zeigte sich dabei sehr förderlich.

Als die Temperatur des Ölbad es zuletzt bis auf  $240^{\circ}$  stieg, ging neben dem Dichlorazobenzol ein gelbes, im Destillat zu schönen, eigelben Nadelchen erstarrendes Öl über; Schmp.  $110^{\circ}$  unscharf. Einmal aus heißem Ligroin krystallisiert, Schmp.  $116-117^{\circ}$ ; zu wenig, um auf Konstanz geprüft werden zu können. In rauchender Salzsäure schon in der Kälte löslich, aus heißer,

<sup>1)</sup> Vergl. den ersten Versuch (S. 3572/3). <sup>2)</sup> Diese Berichte **29**, 451 [1896].

<sup>3)</sup> Heumann, diese Berichte **5**, 914 [1872]; Schmp.  $183^{\circ}$ . Vorländer und F. Meyer, Ann. d. Chem. **320**, 130, Schmp.  $183-184^{\circ}$ .

doppeltnormaler Salzsäure umkrystallisierbar und auf diese Weise von Dichlorazobenzol trennbar. Die saure gelbe Lösung wird durch Nitrit momentan entfärbt und kuppelt dann mit alkalischem  $\alpha$ -Naphthol intensiv.

Der größte Teil des Niederschlags N (400 g?) wurde mit sehr verdünnter Natronlauge einige Stunden digeriert und die rotbraune Lösung vom Rückstand N<sub>1</sub> getrennt; das Filtrat scheidet auf Zusatz von Ammoniumsulfat oder Kochsalz eigelbe Flocken ab, die nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol den (auch beim Umkrystallisieren aus Äther oder Ligroin) konstant bleibenden Schmp.<sup>1)</sup> 135.5—136° erreichen. Aus erkaltendem Alkohol goldgelbe, stark verfilzte Nadelchen, unlöslich in Säuren und Alkalien.

0.1051 g Sbst.: 0.260 g CO<sub>2</sub>, 0.0321 g H<sub>2</sub>O. — 0.1201 g Sbst.: 0.1277 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 53.91, H 3.01, Cl 26.21.

Gef. » 53.46, » 3.32, » 26.09.

Näheres vermögen wir wegen Materialmangel nicht auszusagen. Das Verhalten der Substanz macht (unter Berücksichtigung der Analyse) den Eindruck eines *zweifach gechlorten Azoxybenzols*, womit auch die Zusammensetzung in Übereinstimmung steht. Auf die eigentümlichen Schmelzpunktverhältnisse der asymmetrischen Dichlorazoxybenzole wurde bereits bei früherer Gelegenheit hingewiesen<sup>2)</sup>.

Durch tagelanges Digerieren des Niederschlags N<sub>1</sub> mit ganz verdünnter Lauge konnten noch ca. 0.5 g »Dichlorazoxybenzol« mit Ammoniumsulfat ausgesalzen werden. Dem auf diese Weise gründlich ausgelaugten Niederschlag N<sub>2</sub> ließ sich trotz vieler Bemühungen nur etwa 1 g (?) *p-p'*-Dichlorazobenzol abgewinnen.

Das Filtrat F wurde zunächst zur Entfernung äußerst geringer Harzmengen ausgeäthert, dann unter energischer äußerer und innerer Eiskühlung angesäuert und die in Form einer milchweißen Emulsion ausfallenden Säuren sofort in Äther aufgenommen. Das gelbgefärbte Extrakt wurde alsdann bei 0° mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und die dunkelrotbraun gefärbte Lauge abgehoben.

Letztere zeigt die gleichen Eigenschaften wie die Lauge L vom ersten Versuch, d. h. sie enthält offenbar eine substituierte Diazobenzolsäure und ein substituiertes Nitrosoarylhydroxylamin. Auch in diesem Fall wurden die Bariumsalze durch Eintragen von Barytwasser in die Ätzlauge ausgefällt. Filtrat L, Bariumsalze Ba.

Aus dem unter Eiskühlung angesäuerten Filtrat L schied sich reines *p-Chlor-phenylnitramin* vom konstanten Schmelzpunkt 81—82°<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Die Substanz fließt nicht vollkommen zusammen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **32**, 221 [1899]; vergl. die Entdeckung isomerer Azoxybenzole durch Reissert, diese Berichte **42**, 1364 [1909]; s. auch Flürschein, Journ. f. prakt. Chem. [2] **71**, 497 [1905]. Unseres Wissens ist die Entstehung von Azoxykörpern aus Diazoverbindungen bisher nicht beobachtet, wohl aber das Umgekehrte. S. diese Berichte **33**, 1957 [1900].

<sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte **30**, 1261 [1897].

ab, in jeder Beziehung identisch mit einem frisch hergestellten Kontrollpräparat.

Die Bariumsalze Ba wurden mehrere Male mit Wasser ausgekocht und dadurch das *p*-chlordiazobenzolsaure Barium von dem bedeutend schwerer löslichen, auf dem Filter bleibenden *p*-Nitrosochlorphenylhydroxylaminbarium getrennt. Letzteres wurde in einem Schütteltrichter bei Zimmertemperatur mit Salzsäure und überschüssigem Eisenchlorid bei Gegenwart von Äther zerlegt. Die obere Schicht, welche sämtliches Nitrosamineisen in Form einer blutroten Lösung enthält, wurde abgehoben, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der rotbraune Rückstand zur Zerlegung des »inneren Komplexsalzes« kurze Zeit mit Natronlauge auf 40—60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die vom Ferrihydroxyd filtrierte Flüssigkeit zunächst alkalisch ausgeüthert (das Extrakt blieb ununtersucht) und die durch Verunreinigungen immer noch blutrotgefärbte Laugenschicht unter Eiskühlung angesäuert. Das ausfallende *p*-Chlornitrosophenylhydroxylamin wurde so bald als möglich in gekühltem Äther aufgenommen, letzterer zur Entsäuerung rasch mit etwas Wasser gewaschen, sofort mit Natriumsulfat getrocknet und nun Ammoniakgas eingeleitet. Die ausfallenden, gelbbraunen, glänzenden Blättchen waren nach dem Waschen mit Alkohol schneeweiß. Sie stellen reines *p*-Chlor-nitroso-phenylhydroxylamin-Ammonium<sup>1)</sup> dar und schmelzen identisch mit einem für Vergleichszwecke frisch hergestellten Präparat sowie einer Mischung beider, nämlich bei 164—165°<sup>1)</sup>.

Auch wurde nicht versäunt, aus einem Teil des Ammoniumsalzes das reine *p*-Nitroso-chlor-phenylhydroxylamin<sup>2)</sup> (Schmp. 73.5—74.5°) sowie einige andere Salze des letzteren darzustellen und mit entsprechenden Kontrollpräparaten<sup>2)</sup> zu identifizieren. Das Phenylhydrazinsalz fällt beim Vermischen alkoholischer, nicht zu verdünnter Lösungen der Komponenten in glänzend weißen Blättchen vom Schmp. 115.5—116.5° aus. Unter ähnlichen Umständen krystallisiert auch das Hydroxylaminsalz, welches bei etwa 93—96° (unkorr.) unter Aufschäumen und Zersetzung schmilzt. Das Ammoniumsalz ist in kochendem Alkohol leicht, in kaltem viel weniger löslich und erscheint beim Abkühlen in weißen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmp. 164—165° (Vorbild 15°; von etwa 160° ab Sintern und Schwärzung). Gegen einen Dampf-Ammoniakstrom zeigt es das Verhalten des nicht chlorierten Nitrosophenylhydroxylamins.

Die Eisenverbindung ist ebenso wie das Nitrosophenylhydroxylamineisen (s. oben) ein »inneres Metallkomplexsalz« und gleicht dem

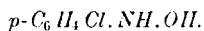
<sup>1)</sup> S. den Anhang.

<sup>2)</sup> S. den Anhang.

ersteren in jeder Beziehung. Man erhält es sehr schön in Form dunkelgranatroter, metallschimmernder Prismen, wenn man seine blutrote ätherische (acetonische oder chloroformische) Lösung verdunsten läßt. Zum Umkrystallisieren eignet sich ein Gemisch von Chloroform und Petroläther, welch letzterer nur sehr wenig löst. Auch siedendes Ligroin ist gut brauchbar. Alkohol löst auch beim Kochen schwer.

### Anhang.

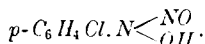
Zur Darstellung des (außer in Dissertationen<sup>1)</sup> meiner Schüler) noch nicht erwähnten *p*-Chlorphenyl-hydroxylamins empfiehlt sich folgende, von Dr. Ham vor längerer Zeit ausgearbeitete Methode.



Zur Lösung von 30 g *p*-Chlornitrobenzol in 200 ccm Alkohol wird die Lösung von 4 g Salmiak in 50 ccm Wasser hinzugefügt und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann entfernt man die Flamme, trägt sofort etwa 1.5—1.8 g Zinkstaub ein und schüttelt den Inhalt der Blechflasche eine Minute kräftig durcheinander. Nun wird wieder bis zum Sieden erhitzt, abermals die gleiche Portion Zink eingetragen, eine Minute geschüttelt und diese Operation so lange fortgesetzt, bis die braune Flüssigkeit ganz entfärbt ist. Gesamtverbrauch an Zink 70 g, an Zeit etwa  $\frac{5}{4}$  Stunden.

Nach beendeter Reduktion wird die kochende Lösung durch einen Heißwassertrichter filtriert und der Zinkstaub noch zweimal mit wenig Alkohol ausgekocht. Die sehr schwach gelb gefärbte Lösung wird nach Zugabe von 200 ccm Wasser rasch über freier Flamme abdestilliert, bis das Kondensat nicht mehr breunt. Der Kolbeninhalt wird durch einen Heißwassertrichter gegossen und mit siedendem Wasser nachgewaschen, wobei ein Rückstand von 0.9 g (ohne weiteres bei etwa 155° schmelzend; *p,p*-Dichlorazoxybenzol?) zurückbleibt. Die rasch abgekühlte Lösung scheidet atlasglänzende, weiße Blättchen (20 g) von reinem Chlorphenylhydroxylamin ab; aus dem Filtrat lassen sich weitere 3 g gewinnen.

Die Base schmilzt bei 86°; sie löst sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, aus dem sie beim Erkalten reichlich und schnell auskrystallisiert, und sehr schwer in Petroläther; kochendes Wasser nimmt sie ziemlich leicht, kaltes schwer auf.



1.5 g *p*-Chlorphenyl-hydroxylamin werden in 10 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 4 ccm doppeltnormaler Salzsäure unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0.7 g Natriumnitrit in 10 g Wasser tropfenweis versetzt.

<sup>1)</sup> Renauld 1896, S. 25; Dewas 1900 (Zürich), S. 23; W. Ham 1904 (Zürich), S. 33; s. auch diese Berichte 28, 249 [1895]. Das nitrosierte *p*-Chlorphenylhydroxylamin wurde dargestellt, um es mit dem durch Oxydation von *p*-Chlorphenyl-*n*-diazotat mit Hydroperoxyd erhaltenen vergleichen zu können.

Der sich alsbald ausscheidende, weiße Krystallbrei wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und ist alsdann rein, denn der bei 73.5—74.5° liegende Schmelzpunkt ändert sich nicht bei der Krystallisation aus heißem Ligroin, die wie bei allen Nitrosoarylhydroxylaminen mit Vorsicht auszuführen ist.

Das durch Nitrosieren von *p*-Chlorphenylhydroxylamin erhaltene Präparat erwies sich mit dem durch Oxydation von *p*-Chlorphenyldiazotat gewonnenen (s. oben) identisch<sup>1)</sup>.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. des Eidgenöss. Polytechnikums.

#### 524. Eug. Bamberger und O. Baudisch: Einwirkung von Hydroperoxyd auf Nitroso-acetanilid und Notiz über Selbstzersetzung des Letzteren.

(Eingegangen am 2. August 1909.)

Gelegentlich der Studien über die Einwirkung von Diazotaten<sup>2)</sup> auf Hydroperoxyd haben wir auch das den genannten Diazoverbindungen in seinem Chemismus<sup>3)</sup> so nahestehende Nitroso-acetanilid,  $C_6H_5.N \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{CO.CH}_3 \end{matrix}$ , auf sein Verhalten gegen das genannte Reagens geprüft. Der Erfolg war unerwartet; statt daß sich die in diesem

<sup>1)</sup> Ich benütze die heutige Publikation als erste sich mir darbietende Gelegenheit, um einen Widerspruch zwischen Angaben von mir (diese Berichte **28**, 1218 [1895]) und von Hantzsch (ibid. **38**, 2056 [1905]) zu lösen, welche sich auf die Synthese von Diazotaten aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin beziehen. *Ich gebe unumwunden zu, daß Hantzsch in diesem Punkt völlig Recht hat.* Die primären Produkte obiger Reaktion sind normale, nicht aber — wie ich gefunden zu haben glaubte — Isodiazotate. Zur Entschuldigung meines Irrtums darf ich vielleicht anführen, daß die große Empfindlichkeit der Normalsalze gegen Alkohol (das ist die Ursache, warum bei meinen Versuchen die ersteren zerstört und daher nicht aufgefunden wurden) zu der Zeit, als ich jene Synthese entdeckte (1895), noch nicht bekannt war und erst später aufgefunden wurde. (Bamberger, diese Berichte **29**, 448 [1896]; s. a. Hantzsch).

Übrigens erinnere ich an folgende Fußnote meiner Arbeit vom Jahre 1897 (diese Berichte **30**, 2279 [1897]): »So lange der Mechanismus dieses Prozesses ( $C_6H_5.NO + NH_2.OH$ ) nicht klargelegt ist, darf er nicht, wie dies früher von meiner Seite geschah, als Beweis für die Strukturformel des Isodiazobenzols angesehen werden.«

<sup>2)</sup> Vgl. die voranstehende Mitteilung.

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte **27**, 656, 703 [1894]; Bamberger, ibid. **27**, 916 [1894]; **30**, 366 [1897]. Nach v. Pechmann (l. c. 657) kuppelt Nitrosoacet-*p*-toluid  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{CO.CH}_3 \end{matrix}$  mit Resorcin in alkalisch-wäßriger

Lösung. Es sei »unwahrscheinlich, daß vor der Bildung des Azokörpers die