

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 Nitrosoaryhydroxylaminen mit Vorsicht auszuführen ist.

Das durch Nitrosieren von *p*-Chlorphenylhydroxylamin erhaltene Präparat erwies sich mit dem durch Oxydation von *p*-Chlorphenyldiazotat gewonnenen (s. oben) identisch¹⁾.

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 Diazotaten²⁾ auf Hydroperoxyd haben wir auch das den genannten Diazoverbindungen in seinem Chemismus³⁾ so nahestehende Nitroso-acetanilid, $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CO.CH}_3 \end{smallmatrix}$, auf sein Verhalten gegen das genannte Reagens geprüft. Der Erfolg war unerwartet; statt daß sich die in diesem

¹⁾ 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).

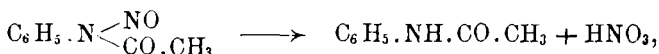
Übrigens erinnere ich an folgende Fußnote meiner Arbeit vom Jahre 1897 (diese Berichte **30**, 2279 [1897]): »So lange der Mechanismus dieses Prozesses ($C_6H_5.NO + NH_2.OH$) nicht klargelegt ist, darf er nicht, wie dies früher von meiner Seite geschah, als Beweis für die Strukturformel des Isodiazobenzols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

²⁾ Vgl. die voranstehende Mitteilung.

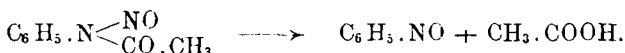
³⁾ v. Pechmann, diese Berichte **27**, 656, 703 [1894]; Bamberger, ibid. **27**, 916 [1894]; **30**, 366 [1897]. Nach v. Pechmann (l. c. 657) kuppelt Nitrosoacet-*p*-toluid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CO.CH}_3 \end{smallmatrix}$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

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

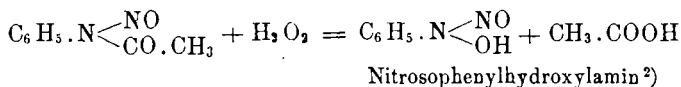
Anilinabkömmling nur locker gebundene Nitrosogruppe (etwa als Salpetersäure) losgelöst hätte und das verhältnismäßig fest¹⁾ am Stickstoffatom haftende Acetyl der Molekel (als Acetanilid) erhalten geblieben wäre:



trennte sich das Acetylradikal in Form von Essigsäure ab und der Molekülrest $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N.NO}$ blieb als Nitrosobenzol (oder auch als Nitrobenzol) zurück:



Dieser eigenartige Reaktionsverlauf gab zu der Vermutung Anlaß, daß das Nitrosobenzol mittelbaren Ursprungs und als Produkt der Zerstörung einer anderen, unmittelbar erzeugten Molekel zu betrachten sei. Wir wiederholten daher den Versuch des öfteren unter jedesmal veränderten Bedingungen und fanden schließlich, daß sich die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Nitrosoacetanilid im Sinne der Gleichung:



abspielt, deren Verwirklichung man sich bei bestimmter, aufs peinlichste zu befolgender Versuchsanordnung bis auf etwa 94 % des be-

Acetylverbindung zu Diazotoluol verseift wird«. Nach meiner unmittelbar darauf veröffentlichten Beobachtung über die Verseifbarkeit des Nitrosoacetanilids zu *n*-Diazotat (diese Ber. 27, 915 [1894]) hat dieser Ausspruch an Bedeutung verloren. Ich kann aber (auf Grund eines nicht veröffentlichten Versuchs vom Jahre 1894) hinzufügen, daß 50 ccm trocknes Benzol, in dem 5 g Nitrosoacetanilid gelöst und 10 g basisches Magnesiumcarbonat suspendiert sind, bei 0° innerhalb 24 Stunden 4.5 g Phenylazo- α -naphthol (Schmp. 203°; nach einmaliger Krystallisation 205–206° [konstant]) abscheiden; im Filtrat findet sich Essigsäure und schwarzes Harz (2.5 g), welches Diphenyl enthalten dürfte und seiner Zeit nicht untersucht wurde (vergl. diese Berichte 30, 368 [1897].

Bamberger.

¹⁾ Leitet man z. B. durch eine gekühlte Ligroinlösung von Nitrosoacetanilid Salzsäuregas, so entsteht Acetanilid (und etwas Diazoniumsalz). — Eine siedende Benzollösung von Nitrosoacet-*p*-toluid zersetzt sich unter Bildung von Acet-*p*-toluid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH.COCH}_3 \end{array}$; zugleich entsteht ein diphenylartig riechender Körper (Phenyl-*p*-tolyl?) und eine hochschmelzende Säure, ($\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH.CO.CH}_3 \end{array}$?). Unpublizierter Versuch vom Jahr 1894.

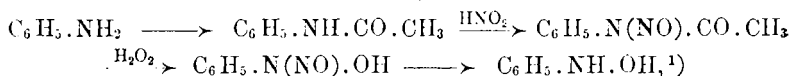
Bamberger.

²⁾ Über die Formel s. die voranstehende Mitteilung.

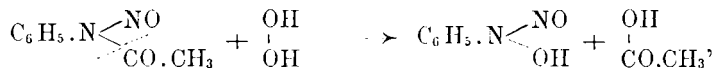
rechneten Wertes nähern kann. Das Auftreten von Nitrosobenzol weist lediglich auf die Zersetzung primär entstandenen Nitroso-phenylhydroxylamins hin. Daß dieses leicht zu Nitrosobenzol oxydiert wird, ist längst bekannt und auch in der voranstehenden Mitteilung erwähnt.

Der gleichartige Reaktionsverlauf wurde beim *p*-Chlor- und *p*-Brom-nitrosoacetanilid festgestellt.

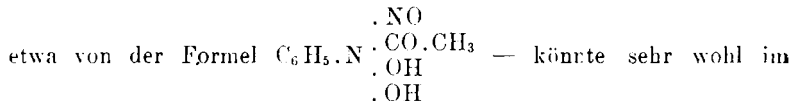
Man kann die Wirkung des Hydroperoxyds auf das Nitrosoacetanilid, die — nebenbei bemerkt — im Prinzip einen neuen Übergang vom Anilin zum Phenyl-hydroxylamin bedeutet:



etwa derjenigen des Wassers vergleichen und sie in Anlehnung an den Namen »Hydrolyse« als »Perhydrolyse« bezeichnen:



doch ist zuzugeben, daß der Prozeß auch in anderer Weise, nämlich unter Bildung eines Additionsprodukts von Hydroperoxyd an Nitrosoacetanilid vor sich gehen kann; ein derartiger Zwischenkörper —



Verlauf weiterer Reaktion in Essigsäure und Nitrosophenylhydroxylamin zerfallen.

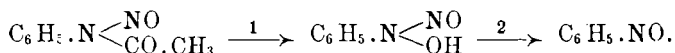
Bei Annahme der zweiten Hypothese ließe sich die Reaktion zwischen Nitrosoacetanilid und Hydroperoxyd dem Verhalten tertiärer aromatischer Amine gegen Hydroperoxyd oder Caros Reagens an die Seite stellen²⁾. Eine Entscheidung zwischen beiden Erklärungen ist nicht möglich, so lange das Studium der Wirkung des Wasserstoffs-superoxyds nicht auf eine größere Zahl substituierter Anilinbasen ausgedehnt ist.

Ich deutete oben bereits an, daß Nitrosoacetanilid, wenn man es ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit konzentriertem, wäßrigem Hydroperoxyd (z. B. unter Wasserkühlung) schüttelt, zu Nitrosobenzol — oder allenfalls auch weiter zu Nitrobenzol — oxydiert wird, und

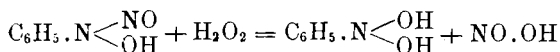
¹⁾ Aus Nitrosophenylhydroxylamin läßt sich mittels Salzsäuregas ein wenig Phenylhydroxylamin regenerieren, s. Dissertation von Paula Köpcke, Zürich 1898.

²⁾ Bamberger und Tschirner, diese Berichte **32**, 1884 [1899].

daß der Prozeß nachweislich durch die Zwischenstufe des Nitrosophenylhydroxylamins hindurchführt:

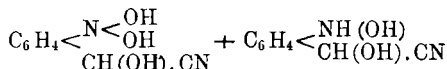


Über den Ablauf der zweiten Oxydationsphase läßt sich auf experimenteller Grundlage zunächst nichts aussagen; es darf aber wohl die Vermutung ausgesprochen werden, daß sie analog der ersten ist, also im Sinne der Gleichung:



erfolgt; in diesen Symbolen figuriert das noch hypothetische Nitrosobenzolhydrat¹⁾, von welchem anzunehmen ist, daß es sich äußerst leicht zu Nitrosobenzol anhydriert.

¹⁾ Hr. Heller hat (diese Berichte **39**, 2339 [1906]; **41**, 373 [1908]) einer von ihm entdeckten Verbindung die Formel



zugeschrieben und sie als ersten Repräsentanten organischer Dihydroxylaminverbindungen angesprochen. Ohne bestreiten zu wollen, daß seine Auffassung möglicherweise zutreffend ist, halte ich sie auf Grund der bisher mitgeteilten Versuche nicht für bewiesen.

Hr. Heller meint (l. c. 373), ich habe aus der Entdeckung des Agnotobenzaldehyds (diese Berichte **39**, 4252 [1906]) »die Priorität der Darstellung einer Dihydroxylaminverbindung herleiten wollen«. Ich habe indessen dergleichen weder je gesagt oder angedeutet noch »gewollt«. Traut mir Hr. Heller ernstlich zu, daß ich eine Substanz zur Grundlage von »Prioritätsansprüchen« mache, von der ich selbst ausdrücklich hervorhebe, daß ihre Strukturformel unbewiesen sei, von deren chemischer Natur ich in Ausdrücken bloßer Vermutung spreche und der ich — absichtlich eine rationelle Bezeichnung vermeidend — den Namen »Agnobenzaldehyd« (»Aldehyd von unbekannter Natur«) beilege? Obwohl ich im experimentellen Teil meiner Abhandlung einmal (in einer Überschrift) die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$



benutze, hielt ich doch nach den unzweideutigen Erörterungen des allgemeinen Teils ein Mißverständnis für ausgeschlossen.

Daß man den »Agnobenzaldehyd« als Molekularverbindung auffassen und bezeichnen kann, gebe ich ohne weiteres zu; ich halte diese Betrachtungsweise mit Hr. Heller sogar für zweckmäßiger als jede andere; das gleiche gilt für sein »Mono- und Dihydroxylamino-mandelsäurenitril«, das sich — was den Zusammenhang der einzelnen Molekeln betrifft — nur graduell, nicht

Man kennt jetzt 6 verschiedene Bildungsweisen von Nitrosoarylhydroxylaminen:

1. $\text{Ar.NO}_2 \rightarrow \text{Ar.NH(OH)} \rightarrow \text{Ar.N(NO).OH}$ (Wohl und Bamberger¹⁾),

2. $\text{Ar.NO}_2 \rightarrow \text{Ar.N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N.OH} \end{smallmatrix}$ bzw. Ar.N(NO).OH [Angeli²⁾].

3. $\text{Ar.NH}_2 \rightarrow \text{Ar.NH.Ac} \rightarrow \text{Ar.N(NO).Ac} \rightarrow \text{Ar.N(NO).OH}$ [Bamberger und Baudisch³⁾],

4. $\text{Ar.N}_2.\text{CN} \rightarrow \text{Ar.N(NO).OH}$ [unpubliziert],

5. $2(\text{NO}) + \text{C}_6\text{H}_5.\text{Mg.Br} \rightarrow \text{ON.N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{MgBr} \rightarrow \text{ON.N.OH}$ [Sand⁴⁾],
 C_6H_5

6. $\text{Ar.NO} + \text{NOH} \rightarrow \text{Ar.N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N.OH} \end{smallmatrix}$ bzw. $\text{Ar.N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ [Angeli⁵⁾].

Eine weitere Bildungsweise ist in der voranstehenden Mitteilung beschrieben.

prinzipiell vom Agnotobenzaldehyd unterscheidet. Ob dieser basische Eigenschaften hat, läßt sich nicht feststellen, da er von Säuren sofort zerlegt wird.

Daß bei der Zufuhr von Wasserstoffatomen zur Nitrogruppe als erste Reduktionsstufe Nitrosohydrate von der vermutlichen Formel $\text{R.N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ entstehen, habe ich nicht nur bereits 1902 in Remmerts Dissertation ausgesprochen (diese Berichte **39**, 2458 [1906]), sondern, solange ich mich überhaupt mit der Reduktion von Nitrokörpern beschäftige, bestimmt angenommen. Experimentelle Beweise für diese Hypothese zu erbringen, ist bisher leider nicht geglückt.

Übrigens sei bei der Gelegenheit daran erinnert, daß in diesen Berichten **31**, 1517 [1898] gemeinsam mit Büsdorf und Sand eine Verbindung

$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ OH} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---N---C}_6\text{H}_4 \\ | \quad | \\ \text{NO}, \text{H}_2\text{O} \end{array} \right)$ beschrieben wurde, für welche die Formeln

$\text{R.NO} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{R.N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ zur Wahl stehen. Näheres in der Dissertation von Sand, Zürich 1898, S. 18, 30, 34. Die Substanz verliert kein Wasser, wenn sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird, und zeigt die nämliche Zusammensetzung, gleichviel, ob man sie aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert.
 Bamberger.

¹⁾ Diese Berichte **27**, 1435 resp. 1553 [1894].

²⁾ Diese Berichte **29**, 1885 [1896]. ³⁾ Diese Mitteilung.

⁴⁾ Sand, Ann. d. Chem. **329**, 191 [1903]. Ich habe mich 1897 (diese Berichte **30**, 510 [1897]) vergebens bemüht, diese Synthese mittelst Quecksilberphenyl oder Benzolkalium zu bewerkstelligen. Bamberger.

⁵⁾ »Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs«, Ahrens-Herzsches Sammlung Bd. **13**, S. 14 und 22 [1908].

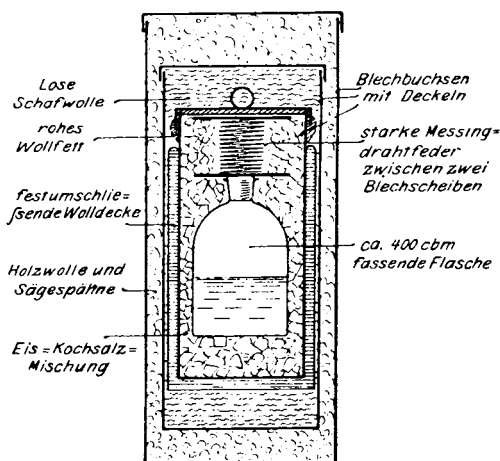
Zum Schluß sei noch auf eine bemerkenswerte Tatsache hingewiesen. Bei der Einwirkung verschiedenartiger Oxydationsmittel auf normale Diazotate entsteht in alkalischer Lösung nach den bisherigen Erfahrungen von den zwei isomeren Säuren, der Diazobenzolsäure, $C_6H_5.N:NO.OH$, und dem Nitrosophenylhydroxylamin, $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} < NO \\ OH \end{smallmatrix}$, stets nur (oder genauer gesagt: fast nur) die erstere. Bei der Behandlung der Nitroso-acetanilide mit neutralem Hydroperoxyd werden dagegen ausschließlich Nitrosoarylhydroxylamine erhalten.

Der Anhang enthält den Bericht über eine eigentümliche Selbstzersetzung des Nitrosoacetanilids.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Nitroso-acetanilid mit Hydroperoxyd.

In einer 400 ccm fassenden, dickwandigen Flasche werden 6 g käufliches Magnesiumcarbonat (zur besseren Verteilung des Hydroperoxyds im Äther dienend), einige Glasperlen und 150 g reiner, über Natrium destillierter, Kahlbaumscher Äther auf -20° abgekühlt. Dann gibt man hinter einander 3 g frisch bereitetes, lufttrocknes Nitrosoacetanilid (Schmp. $50.5-51^\circ$) und 10 ccm kurz vorher titriertes, 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd ($7 \text{ ccm} = 1 \text{ O}$) hinzu, verkorkt die Flasche unter Anwendung einer Drahtligatur und schüttelt die mit einer Eiskochsalzmischung umgebene Flasche in einer geeigneten, für diesen Zweck angefertigten Zinkblechbüchse von nebenstehender Form auf der Maschine $2\frac{1}{2}$ Stunden kräftig durch einander. Das Reaktionsprodukt riecht nach dieser Zeit ganz schwach nach Nitrosobenzol.



Der goldgelb gefärbte, immer noch nahezu -19° kalte Äther wird rasch von unverändertem Magnesiumcarbonat abgesaugt und dieses mit gewöhnlichem Äther gründlich ausgewaschen. Es enthält zum Schluß keine organische Substanz mehr.

In das klare, mit dem Waschäther vereinigte Filtrat wird nun ein kräftiger Strom trocknen Ammoniakgases etwa 10 Minuten lang eingeleitet, die ausfallenden, glänzenden, silberweißen Blättchen des Nitrosophenylhydroxylamin-Ammoniums abgesaugt und zunächst mit Äther, dann einige Male mit ganz wenig Alkohol gewaschen, wobei das anhaftende, schwach rosa gefärbte, ölige Ammoniumacetat vollständig in Lösung geht. Was zurückbleibt, ist das Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins¹⁾ in völlig reinem Zustand. Es schmilzt²⁾ — auch nachdem es aus Alkohol umkrystallisiert ist — bei 163—164° (Vorbild 155°) und wiegt 2.9 g. Alle Eigenschaften stimmen mit denen eines aus Nitrosophenylhydroxylamin und ätherischem Ammoniak hergestellten Präparats überein; auch der Schmelzpunkt des Gemisches ist der nämliche wie der der einzelnen Stoffe.

Im ätherisch-ammoniakalischen Filtrat haben sich infolge der Zugabe jener geringen Menge Waschkohol abermals Kryställchen von Nitrosophenylhydroxylamin-Ammonium abgeschieden; statt sie zu filtrieren, wurde die gesamte Lösung mit Wasser erschöpfend ausgeschüttelt und die wäßrig-ammoniakalische Schicht *W* von der ätherischen *A* getrennt. Erstere wird nach Zusatz einer hinreichenden Menge Eisenchlorid und überschüssiger, doppelnormaler Salzsäure bei 0° vollständig ausgeäthert, das blutrot gefärbte Extrakt mit Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert.

Der Ätherrückstand besteht aus roten, krystallinischen Krusten des komplexen Nitrosophenylhydroxylamineisens³⁾ und aus Spuren von Eisessig, die mit Wasser entfernt werden. Der Rest der Essigsäure befindet sich in *W*. Das in Wasser unlösliche Eisensalz wird bei Zimmertemperatur mit wenig Natronlauge zerlegt und das Ferrhydroxyd abfiltriert. Die stark gekühlte Lauge gibt beim Ansäuern eine weitere Partie (0.12 g) von reinem Nitrosophenylhydroxylamin (Schmelzpunkt direkt 58.5—59.5°). Die ätherische Schicht *A* enthält kaum wägbare, nach Isonitril und Nitrobenzol riechende, gelbe Öltröpfchen. Die Ausbeute nähert sich der berechneten: aus 3 g Nitrosoacetanilid wurden 2.4 g reines Nitrosophenylhydroxylamin erhalten.

Der Versuch wurde mehrere Male mit gleichem Erfolg wiederholt.

Das nitrosierte Hydroxylamin kann natürlich auch in anderer Weise isoliert werden⁴⁾. Ätzlaugen sind zwar bei der mehrstündigen Versuchsdauer ausgeschlossen, da nach dem Ergebnis besonders an-

¹⁾ Diese Berichte **27**, 1436 (Wohl), 1553 [1894]; **29**, 2412 [1896]; **31**, 574 [1898] und die voranstehende Mitteilung.

²⁾ Die Schmelzpunkte bedürfen keiner Korrektur.

³⁾ Bezüglich der Formel vergl. die voranstehende Mitteilung.

⁴⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

gestellter Versuche das noch unverbrauchte Hydroperoxyd in alkalischer Lösung Nitrosophenylhydroxylamin zu Nitroso- und Nitrobenzol oxydiert. Dagegen ist Bariumhydroxyd¹⁾ ein geeignetes Mittel, um den Nitrosokörper aus ätherischer Lösung zu fällen. Die Abtrennung des begleitenden Bariumacetats bedingt keine sehr erheblichen Verluste.

Oxydiert man Nitrosoacetanilid absichtlich mit unzureichenden Mengen von Hydroperoxyd und gibt dann überschüssigen Baryt hinzu, so bleibt nach Abscheidung des Nitrosophenylhydroxylaminbariums und des Bariumacetats in der ätherischen Schicht unverändertes Nitrosoacetanilid in fast reinem Zustand zurück. Die Oxydation verläuft somit ziemlich genau im Sinne der anfangs gegebenen Gleichung.

Übrigens darf nicht verschwiegen werden, daß sich Nitrosoacetanilid in einzelnen (wenigen) Fällen unerwartet beständig gegen Hydroperoxyd zeigte, obwohl die Versuchsanordnung stets die gleiche, oben geschilderte war. Einmal fand überhaupt keine Oxydation statt. Es ist nicht gelungen, den Grund dieser eigentümlichen Abweichungen vom normalen Reaktionsverlauf ausfindig zu machen.

Bisweilen entstand neben Nitrosophenylhydroxylamin und Essigsäure ein wenig Diazoniumnitrat²⁾, ferner ganz geringe Mengen eines Körpers, der mit Alkalien tiefrote Salze und beim Erwärmen mit Säuren Nitrosobenzol gab.

Bei keinem einzigen unserer zahlreichen Versuche waren auch nur Spuren von Diazobenzolsäure oder von Acetylphenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot OH$ nachweisbar, welches letzteres an der blauen Farbe des Eisensalzes unbedingt hätte erkannt werden müssen.

Oxydation von *p*-Chlor- und *p*-Brom-nitrosoacetanilid mit Hydroperoxyd.

Analog dem Nitrosoacetanilid verhielt sich sein *p*-Chlorabkömmling³⁾ gegen konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd. Aus 2 g des ersteren (Schmp. 83—84°) erhielten wir 1 g reines *p*-Chlornitrosophenylhydroxylammonium, entsprechend 0.91 g freier Säure; 0.2 g *p*-Chlornitroso-phenylhydroxylamin selbst (Schmp. 73.5—74.5°) und schätzungsweise 0.1—0.2 g *p*-Chlor-acetanilid neben sehr wenig *p*-Chlor-nitro-benzol. Die Identität aller Reaktionsprodukte wurde

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ Das ja äußerst leicht aus Nitrosophenylhydroxylamin entsteht. Diese Berichte **27**, 1553 [1904]; **28**, 246 [1895].

³⁾ Paula Köpcke, Dissert., Zürich 1898.

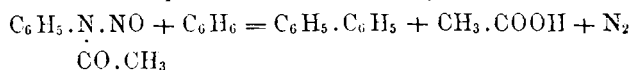
— abgesehen vom letztgenannten — durch direkten Vergleich mit Kontrollpräparaten festgestellt.

Die nur flüchtig durchgeführte Oxydation von (3 g) *p*-Bromnitrosoacetanilid¹⁾ (Verpuffungspunkt 86—87°; Vorbad 75—80°) wurde mit 7 ccm 30-prozentigen Wasserstoffsperoxyds 2 Stunden lang bei —20° bewerkstelligt. Erhalten 1.1 g Brom-nitroso-phenylhydroxylamin-barium. Schmelzpunkt der reinen, aus dem Salz isolirten Säure²⁾ 86—87° (Vorbad 75°). Der Rest bestand aus unverändertem Ausgangsmaterial. Durch Verlängerung der Reaktionsdauer würde man die Umwandlung vermutlich zu einer annähernd quantitativ verlaufenden machen können.

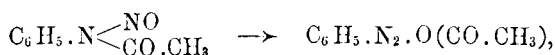
Anhang.

Selbstzersetzung des Nitroso-acetanilids in trockenem Äther.

Überläßt man eine benzolische Lösung von Nitrosoacetanilid sich selbst bei Zimmertemperatur, so entsteht Diphenyl³⁾:



Läßt man dagegen eine ätherische Lösung von Nitrosoacetanilid bei 0° stehen, so scheiden sich — freilich nur in geringer Menge — glänzende Nadeln ab, die sich durch ihre Explosivität und durch ihr übriges Verhalten als Diazoniumsalz kennzeichnen. Unsere anfängliche Vermutung, das Nitrosoacetanilid habe sich in Diazoniumacetat umgelagert:



hat sich nicht bewahrheitet, denn das Auskrystallisierte erwies sich als Diazoniumnitrat und verdankt seine Entstehung einem komplizierten Zersetzungsprozeß; bei längerem Stehen mischen sich dem Diazosalz weitere Zerfallsprodukte bei, die sich begreiflicherweise auch im Äther finden und nicht untersucht wurden. Derartige Stoffe treten auch bei der Einwirkung von Benzol auf Nitrosoacetanilid auf⁴⁾.

¹⁾ Dissert. von Paula Köpcke, Zürich 1898.

²⁾ Diese Berichte **28**, 1222 [1895] und **31**, 587 [1898]. Das Schmelzen vollzieht sich unter Aufschäumen und Zersetzung, der Schmelzpunkt hängt daher sehr von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab; er wurde z. B. bei 81—82° gefunden, als das Bad gar nicht, bei 86—87°, als es auf 75° vorgeheizt war. Wegen der Zersetzlichkeit benütze man zum Umkrystallisieren nicht Ligroin, sondern Petroläther vom Sdp. 40—70°; bei Verwendung des ersteren kann es passieren, daß der Schmelzpunkt um mehrere Grade sinkt.

³⁾ Diese Berichte **30**, 367 [1897]. ⁴⁾ l. c. 368.

Der Versuch zeigt von neuem, wie sehr das letztere zur Umwandlung in Diazokörper geneigt ist¹⁾.

20 g frischbereitetes und sorgfältig getrocknetes Nitrosoacetanilid wurden in reinen, Kahlbaumschen, über Natrium destillierten Alkohol von 0° eingetragen und die goldgelbe Lösung bei der angegebenen Temperatur im Dunkeln stehen gelassen. Schon nach 10–15 Minuten scheiden sich schwach gelblich gefärbte Krystalle aus, deren Gewicht nach 2 Stunden etwa 0.5 g beträgt. Sie sind spielend und restlos in Wasser löslich, explodieren beim Reiben oder Erwärmen heftig, und ihre wäßrige Lösung kuppelt mit alkalischem α -Naphthol momentan; sie geben keine Essigsäure-, wohl aber Salpetersäure-Reaktion, entwickeln, mit Natriummethylat übergossen, den penetranten Geruch des Diazobenzolmethylsters und beim Erwärmen den des Phenols. Es war keine Analyse nötig, um festzustellen, daß der Niederschlag Diazoniumnitrat war.

Öfters, wenn die Temperatur 0° überstieg oder wenn die Lösung etwas länger stand, schied sich neben dem letzteren gelbe, in Wasser unlösliche Zersetzungsprodukte ab. Man konnte das Diazoniumsalz auch in solchem Fall in reinem Zustand zur Abscheidung bringen, wenn man die Ausscheidung in ganz wenig Wasser aufnahm und die filtrierte Lösung in bekannter Weise durch Zusatz von Alkohol und Äther zur Krystallisation brachte.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. Polytechnikums.

525. Walther Lambrecht: Über Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf *m*-Kresol.

[Mitteilungen aus der Organischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Erlangen.]

[Eingegangen am 1. Oktober 1909.]

Bekannt ist, daß *m*-Chlor- und *m*-Bromphenol mit Phthalsäureanhydrid sich in der *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe kondensieren, wobei Fluorane, Fluoresceinchlorid und Fluoresceinbromid entstehen (Bad. Anilin- und Sodafabrik²⁾).

Bentley, Gardner und Weizemann³⁾ haben gezeigt, daß bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid und *m*-Kresol mit Borsäure außer dem Hauptprodukt 2'-Oxy-4'-methyl-2'-benzoylbenzoesäure auch ein Fluoran: das 3,6'-Dimethyl-fluoran, entsteht. Das *m*-Kresol verhält sich also ähnlich dem *p*-Kresol.

Ich habe nun versucht, ob man durch andere Kondensationsmittel, nämlich konzentrierte Schwefelsäure und Zinntetrachlorid, nicht

¹⁾ Vergl. die Zitate S. 3582, Note 3.

²⁾ Chem. Zentrbl. 1904, II, 1672.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 1636 [1907].