

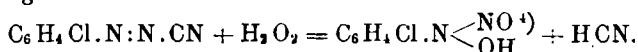
Aus dem Vergleich der Versuche der Tabelle I und II ergibt sich der wesentliche Einfluß der besseren Durchheizung der Reaktionsmasse, aus dem Vergleich der in derselben Tabelle zusammengestellten Versuche die verschiedene Wirksamkeit der Katalysatoren in ihrer Abhängigkeit von der Basizität des betreffenden Metalloxydes.

Die überwiegende Zahl der in vorstehender Arbeit mitgeteilten Versuche wurde von Hrn. Th. Foehr im hiesigen Laboratorium in Winter-Semester 1910/11 als Diplomarbeit ausgeführt.

## 264. Eug. Bamberger und O. Baudisch: Eigentümliche Oxydation eines Azokörpers.

(Eingegangen am 18. Juni 1912.)

Den früheren<sup>1)</sup> Studien über Oxydation normaler Diazotate mit alkalischem Hydroperoxyd reihen wir heute einige<sup>2)</sup> Versuche über das Verhalten des normalen (*syn*)-*p*-Chlor-diazobenzol-cyanids (Chlorphenylazocyanids),  $C_6H_4Cl.N_2.CN$ , gegen Wasserstoffsperoxyd an. Die in neutraler Lösung vor sich gehende Oxydation vollzieht sich in unerwarteter Weise; es entsteht kein gechlortes Phenylnitramin,  $C_6H_4Cl.NH.NO_2$ , wohl aber Nitroso-*p*-chlorphenyl-hydroxylamin — freilich nicht in sehr erheblicher Menge, da das meiste Diazocyanid der Verseifung zu *p*-Chlor-phenylazo-carbonamid<sup>3)</sup>,  $C_6H_4Cl.N_2.CO.NH_2$ , zum Opfer fällt. Die Oxydationswirkung entspricht der Gleichung:



Doch ist zu bemerken, daß das Schicksal des bei der Oxydation abgespaltenen Cyanradikals von uns zwar vermutet, aber nicht experimentell verfolgt wurde. Möglich, daß die Cyangruppe als solche abgesprengt und zu Oxamid hydratisiert wird<sup>5)</sup>. Wir sind dieser für uns unwichtigen Frage nicht nachgegangen.

Der Verlauf der Oxydation erinnert an das Verhalten des Nitrosoacetanilids gegen Hydroperoxyd<sup>6)</sup>:  $C_6H_5.N(NO).CO.CH_3 + H_2O_2 = C_6H_5.N(NO).OH + CH_3.CO.OH$ , besonders, wenn man annimmt<sup>7)</sup>,

<sup>1)</sup> B. 42, 3568 [1909].      <sup>2)</sup> schon 1907 von uns ausgeführt.

<sup>3)</sup> Hantzsch und Schultze, B. 28, 2075 [1895]; s. a. Widman, ibid. 1925 und J. Thiele, ibid. 2599.

<sup>4)</sup> Bezüglich der Formel s. B. 42, 3572 [1909].

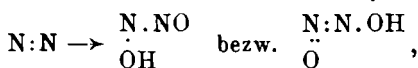
<sup>5)</sup> Radzizewski, ibid. 18, 356 [1885].

<sup>6)</sup> ibid. 42, 3582 [1909].

<sup>7)</sup> welche Annahme selbstredend nicht notwendig ist.

daß sich Nitroso-acetanilid zunächst in acetyliertes Phenylazohydroxyd,  $C_6H_5.N:N.O(CO.CH_3)$  umlagert:  $C_6H_5.N:N.O(CO.CH_3) + H_2O_2 = C_6H_5.N(NO).OH + CH_3.COOH$ .

Die Oxydation einer Azo- zu einer Nitroso-hydroxylamin-Gruppe



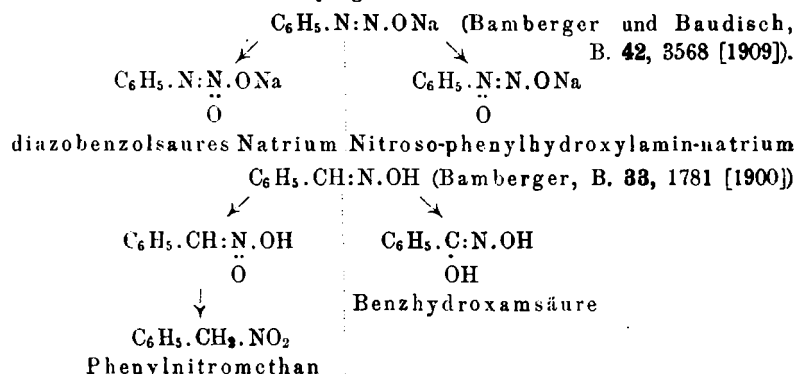
ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden<sup>1)</sup>. Ob sie auch bei anderen »gemischten« und bei »rein« aromatischen Azoverbindungen ausführbar ist, müssen weitere Versuche lehren.

Oxydiert man normales *p*-Chlor-diazobenzol-cyanid mit alkalischem Hydroperoxyd, so entstehen nur Spuren von Nitroso-phenylhydroxylamin.

Iso-(*anti*)-*p*-Chlordiazobenzol-cyanid wird unter obigen Bedingungen durch neutrales Wasserstoffsperoxyd kaum merkbar verändert.

<sup>1)</sup> Außer bei der Oxydation von *n*-Diazotaten (s. unsere Mitteilung B. 42, 3568 [1909]), wobei neben dem Hauptprodukt Phenylnitramin auch etwas Nitrosophenylhydroxylamin entsteht.

Ich benütze die Gelegenheit, zu erklären, daß ich den [niemals unbedingt von mir zurückgewiesenen (B. 27, 2595 [1894]; 29, 577 [1896])] sterischen Formeln der Diazotate nicht mehr so ablehnend wie früher gegenüberstehe, nachdem ich mich durch eigene Versuche von der anfangs (B. 27, 2584 [1894]; 29, 447 [1896]) gelegneten und von Hantzsch rechtzeitig erkannten Analogie im Verhalten der Oxime und Diazoverbindungen überzeugt habe. Die Oxydation der *n*-Diazotate entspricht im Gewande der Hantzschschen Diazotat-Formeln in der Tat derjenigen der Oxime:



Allerdings werden durch die sterische Deutung auch jetzt noch gewisse Tatsachen auf dem Gebiet der Diazochemie nicht befriedigend erklärt: so das ganz verschiedene Verhalten der normalen und Iso-Diazotate gegen Säuren (Bamberger, B. 29, 449 usw. [1896]).

Bamberger.

## Experimenteller Teil.

*Oxydation von normalem (syn)-p-Chlor-diazobenzol-cyanid, ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N.CN mit Hydroperoxyd.*

5 g *p*-Chloranilin werden in 12.5 g konzentrierter Salzsäure gelöst und mit 3.5 g Natriumnitrit bei Gegenwart einiger Eisstücke diazotiert. In die  $-18^{\circ}$  kalte, klare Flüssigkeit wird die Lösung von 2.7 g (etwas mehr als ein Mol.-Gew.) Cyankalium in 5 ccm Wasser eingetropft, das ausgefallene normale (syn)-*p*-Chlor-diazobenzol-cyanid<sup>1)</sup> rasch abgesaugt und mit Eiswasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert. Der noch feuchte Niederschlag wird in 150 g Äther von  $-20^{\circ}$  eingetragen, nachdem er unmittelbar vorher mit 3 g Magnesiumcarbonat und 5.1 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt ist.

Nachdem in der Eis-Büchse<sup>2)</sup> 6 Stunden lang kräftig geschüttelt ist (Temperatur zum Schluß noch  $-14^{\circ}$ ), saugt man den hellrotgelben Äther vom Magnesiumcarbonat rasch ab, wäscht dieses mit Äther und extrahiert das Filtrat mit kaltgesättigter Barytlösung. (Ätherische Lösung F.) Sofort fallen prächtige, fast weiße Blättchen des Nitroso-*p*-chlor-phenylhydroxylamin-Bariums nieder, aus welchen bei der Behandlung mit scharf gekühlter Salzsäure das Nitroso-*p*-chlor-phenylhydroxylamin im Zustand tadelloser Reinheit hervorgeht. 0.45 g vom Schmp. 73.5—74.5°.

Bei einigen Versuchen hatte sich das gechlorte Nitrosophenylhydroxylamin mit dem Magnesiumcarbonat zum entsprechenden Magnesiumsalz verbunden; dies schwamm in prächtig flimmernden, weißen Blättchen im rotgelben Äther und konnte durch Dekantieren in reinem Zustand isoliert werden. Durch Zersetzung mit Säure wurde Nitroso-chlor-phenylhydroxylamin vom richtigen Schmelzpunkt erhalten.

Die Lösung F wird noch einmal mit Wasser durchgeschüttelt, dann der dunkelrotbraune Äther getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand bildet orangerote Kryställchen vom konstanten Schmelzpunkt  $181-182^{\circ}$  (2.8 g), welche sich bei direktem Vergleich mit dem von Hantzsch und Schultze dargestellten *p*-Chlorphenyl-azocarbonamid Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N.CO.NH<sub>2</sub> identisch erwiesen.

Das wäßrige Filtrat des durch Barytwasser gefällten Nitrosochlor-phenylhydroxylamin-Salzes wird im Scheidetrichter mit überschüssigem Eisenchlorid, zweifach normaler Salzsäure und Äther geschüttelt. Letzterer — stark rot gefärbt — wird abgehoben, getrocknet

<sup>1)</sup> Hantzsch und Schultze, B. 28, 671 [1895].

<sup>2)</sup> B. 42, 3587 [1909].

und vom Lösungsmittel befreit. Der äußerst geringe Rückstand gibt beim Erwärmen mit doppeltnormaler Salzsäure deutlichen Geruch nach *p*-Chlor-nitroso-benzol und kuppelt, nachdem er mit Natronlauge zerlegt, vom Ferrihydroxyd abfiltriert und nach dem Wiederansäuern kurze Zeit gestanden hat, mit alkalischem  $\alpha$ -Naphthol sehr deutlich. Der Rückstand enthält daher wenig Nitroso-chlor-phenylhydroxylamin-Eisen; neben diesem auch geringe Mengen *p*-Chlor-phenyl-azo-carbonamid.

*Behandlung von Iso-( $\rightarrow$ anti)-p-Chlor-diazobenzol-cyanid mit Hydroperoxyd.*

Zur Darstellung des Iso-chlor-diazobenzol-cyanids aus dem Normalen haben wir das letztere nicht — wie Hantzsch <sup>1)</sup> — in Alkohol gelöst und dann mit Wasser gefällt, sondern, weil dies in bezug auf die Ausbeute zweckmäßiger schien, in kaltem Äther (von 0°) gelöst und 2½—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einmaliger Krystallisation des Rückstands aus Ligroin schmolz es in Übereinstimmung mit Hantzschs Angabe bei 105—106°.

3 g *p*-Chlordiazobenzolcyanid werden in 150 ccm reinem Äther von — 20° gelöst und nach Zugabe von 3 g käuflichem Magnesiumcarbonat und 5.1 ccm 30-prozentigem Hydroperoxyd (2 O) in der Eisbüchse 6 Stunden lang kräftig geschüttelt. Der äußerlich unveränderte, dunkelbraunrot gefärbte Äther (Temperatur noch — 12°) wird vom Carbonat abgesaugt und dieses gründlich mit Äther ausgewaschen. Dann wird der Äther sofort mit Eiswasser durchgeschüttelt, bis das überschüssige Hydroperoxyd entfernt ist <sup>2)</sup>, und nach dem Trocknen bis auf etwa 50 ccm abdestilliert. Auf Zusatz von Petroläther scheiden sich (schätzungsweise) 0.1 g amorphe Flocken ab, die ihren Reaktionen nach frei von *p*-Chlor-nitroso-phenylhydroxylamin sind. Nach dem Abdestillieren des Filtrats hinterbleiben 2.7 g *p*-Chlor-diazobenzolcyanid vom Schmp. 105—106°.

Das Magnesiumcarbonat wird nochmals gründlich mit Äther gewaschen und unter Kühlung mit Salzsäure zerlegt. Beim Extrahieren mit Äther nimmt dieser kaum wägbare Mengen einer Substanz auf, die ebenfalls höchstwahrscheinlich unverändertes Chlordiazocyanid ist.

Auch hier konnte weder Chlor-nitroso-phenylhydroxylamin noch Chlorphenylnitramin nachgewiesen werden. Wenn man berücksichtigt, daß geringe Verluste unvermeidlich sind, so darf behauptet werden, daß das Hydroperoxyd im wesentlichen nicht auf den Diazokörper eingewirkt hat.

<sup>1)</sup> B. 28, 672 [1895].

<sup>2)</sup> Unterläßt man dies, so ist der Ätherrückstand verharzt, da das konzentrierte Hydroperoxyd bei Zimmertemperatur rasch auf das *p*-Chlor-diazobenzolcyanid einwirkt.

*Behandlung von normalem (syn) p-Chlor-diazobenzol-cyanid  
mit alkalischem Hydroperoxyd.*

5 g *p*-Chloranilin werden in das Chlor-diazobenzol-cyanid verwandelt und die ätherische Lösung des letzteren genau nach den vorher gegebenen Anweisungen oxydiert, nur daß statt Magnesiumcarbonat die Lösung von 2.4 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser hinzugefügt wird. Dauer des Schüttelns 3 Stunden. Nach dieser Zeit wird mit Wasser versetzt, durchgeschüttelt und die wäßrige Schicht W von der ätherischen getrennt; das Ätherextrakt wird noch einige Male mit Wasser gewaschen und das Waschwasser mit W vereinigt. Als dieses mit Salzsäure und Kupfersulfatlösung versetzt wurde, schieden sich aus der sauren Flüssigkeit Flöckchen eines Kupfersalzes <sup>1)</sup> in sehr geringer Menge ab. Sie wurden filtriert, gewaschen, mit wenig Natronlauge zersetzt und die Lösung vom Kupferhydroxyd getrennt. Das Filtrat zeigte alle typischen Eigenschaften einer alkalischen Lösung von Nitroso-phenylhydroxylamin so scharf, daß die Anwesenheit dieses Körpers mit Bestimmtheit behauptet werden darf, obwohl die Menge zur Isolierung des reinen Präparats nicht ausreichte. Aus der ätherischen Schicht wurden 3 g *p*-Chlor-phenylazo-carbonamid (Schmp. 181°) erhalten.

Anhang<sup>2)</sup> von E. Bamberger: Bemerkung zu den Angaben von Hantzsch über Isomerie der »anti-Diazohydrate,  $\text{Ar.N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N.OH} \end{array}$ « und der »Aryl-nitrosamine, Ar.NH.NO.«

Nach Hantzsch und Pohl<sup>3)</sup> existieren Strukturisomere von den in der Überschrift benutzten Formeln; die Eigenschaften beider Körperklassen werden genau beschrieben. Orton<sup>4)</sup> zeigte jedoch, daß das besonders be-

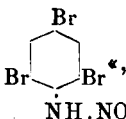
<sup>1)</sup> Nitroso-phenylhydroxylamin-kupfer (Bamberger, B. 27, 1555 [1894]), gehört zu den »inneren« Komplexsalzen (vergl. unsere Mitteilung l. c. 42, 3575, 3576 [1909]). Das früher von uns beschriebene Nitroso-phenylhydroxylamin-ammonium (l. c. 42, 3575 [1909]) ist unlängst von dem einen von uns (O. Baudisch) unter dem Namen »Cupferron« zur Trennung des Eisens und Kupfers von anderen Metallen empfohlen worden (Ch. Z. 1909, Nr. 149). In die gleiche Kategorie wie Nitroso-phenylhydroxylamin-eisen (und -kupfer) gehört das kürzlich (l. c. 45, 1165 [1912]) von Baudisch und Karzeff dargestellte *o*-Oxy-nitroso-phenylhydroxylamin-kupfer.

<sup>2)</sup> Vergl. Anm. 1, Schlußworte, S. 2055.

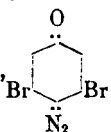
<sup>3)</sup> B. 35, 2964 [1902]; s. a. Hantzsch, Schumann und Engler, *ibid.* 32, 1703 [1899], sowie Engler und Hantzsch, *ibid.* 33, 2147 [1900]. Ferner Hantzsch, »Die Diazoverbindungen« (Ahrensche Sammlung) S. 42.

<sup>4)</sup> Soc. 83, 797 [1903]; 87, 99 [1905]; 91, 1559 [1907].

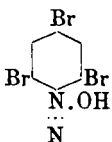
ständige und daher von den genannten Autoren am gründlichsten untersuchte

»Tribrom-phenylnitrosamin, , welches dem äußerst rasch

sich zersetzenden »Tribromphenyl-*anti*-diazohydrat,  $C_6H_2Br_3.N:N.OH$ « isomer

sein soll, ein Gemisch von »Dibrom-chinon-diazid«,  und an-

deren Stoffen ist, nachdem Kraus und ich bereits 1899<sup>1)</sup> in einer nicht zu Ortons Kenntnis gelangten Abhandlung nachgewiesen hatten, daß Tribrom-

phenyl-diazoniumhydroxyd  unter bestimmten Umständen freiwillig

in Bromwasserstoff und das genannte »Diazid« zerfällt. Hantzsch gibt die Berechtigung der Ortonschen Kritik zuerst teilweise<sup>2)</sup>, später (1907) vollständig zu — aber leider nur in Form eines an Orton gerichteten und von diesem in einer längeren Fußnote seiner englischen Abhandlung erwähnten Privatbriefs<sup>3)</sup>. Die Zurücknahme der ursprünglichen Angaben von Hantzsch ist vom Referenten der Orton-Readschen Arbeit im Chemischen Zentralblatt von 1907<sup>4)</sup> bedauerlicherweise nicht erwähnt und daher, da Hantzsch es bei jenem Privatbrief bewenden ließ, denjenigen deutschen Lesern unbekannt geblieben, welche die englische Publikation von Orton und Read nicht kennen. Daher sprechen Verfasser von Lehrbüchern und Abhandlungen von »Arylnitrosaminen  $Ar.NH.NO$ «, obwohl eine solche den »*anti*-Diazohydroxyden  $Ar.N$

$N.OH$ « isomere Körperklasse zurzeit nicht mit Sicherheit bekannt ist.

Dies ist die Ursache, warum ich nach so langer Zeit auf den Gegenstand zurückkomme. Die Bemerkung von Hantzsch und Pohl<sup>5)</sup>, daß durch ihre Arbeit »zum ersten Male einwandfrei Strukturisomerie innerhalb eines rein anorganischen Atomkomplexes ( $N_2.OH$ ) nachgewiesen sei«, ist auf Grund ihrer bisherigen Versuche nicht aufrecht zu erhalten.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium der Eidgenöss. Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Vierteljahrsschrift der Züricher Naturforsch. Ges. **24**, 257 [1899]; s. a. B. **39**, 4248 [1906].

<sup>2)</sup> B. **36**, 2072 [1903].

<sup>3)</sup> Orton und Read, Soc. **91**, 1559 [1907].

<sup>4)</sup> C. **1907**, II, 1785. <sup>5)</sup> B. **35**, 2964 [1902] (auch Note 1).